



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT)

Spécialité : Agrosystèmes, Ecosystèmes et Environnement

Présentée par
Yao Mathieu N'GUESSAN

Le 16 décembre 2008

DYNAMIQUE DES ELEMENTS TRACES DANS LES EAUX DE SURFACE DES BASSINS VERSANTS AGRICOLES DE GASCogne

Jury

AKA Kouamé, Professeur à l'Université de Cocody, UFR Sciences de la Terre, Abidjan, examinateur

BLANC Gérard, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, EPOC, Equipe GEMA, rapporteur

NEGREL Philippe, Ingénieur au BRGM, Orléans, rapporteur

PROBST Anne, Directrice de Recherche CNRS, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT-ENSAT), EcoLab, co-dir. thèse

PROBST Jean-Luc, Directeur de Recherche CNRS, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT-ENSAT), EcoLab, dir. thèse

REVEL Jean-Claude, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT-ENSAT), EcoLab, président

VIERs Jérôme, Maître de Conférence à l'Université de Toulouse III, LMTG, examinateur

Ecole Doctorale: *Sciences Ecologiques, Vétérinaires, Agronomiques, Bioingénieries (SEVAB)*
Unité de recherche : *EcoLab (UMR 5245)*



Je dédie cette thèse à mon grand frère, **Lambert Kouakou**, qui aurait été certainement le plus heureux en ce moment exceptionnel de ma vie. Malheureusement le seigneur l'a rappelé plus tôt. Où que tu sois, dans les cieux, je te dis infiniment merci, car sans toi je n'aurais jamais entamé un troisième cycle.

Remerciements

La réalisation de ce travail de thèse a été possible grâce au soutien de nombreuses personnes. Que chacune trouve dans les premières phrases de ce mémoire l'expression de ma profonde reconnaissance et que le seigneur leur donne longue vie.

Je suis infiniment redevable à mes deux directeurs de thèse, Anne et Jean-Luc Probst, pour la confiance qu'ils ont placée en moi, en me proposant ce passionnant sujet d'actualité. Ils sont à l'amont et à l'aval de ce travail. Au cours de ces quelques années passées à leur côté ils m'ont inculqué persévérance, méthode et concision. Malgré leurs nombreuses tâches à l'ENSAT, ils ont pu m'accorder le temps nécessaire à chaque fois qu'ils étaient sollicités pour des orientations et des conseils. Je tiens à les remercier de tout cœur.

Je remercie vivement les membres du jury, AKA Kouamé (Professeur à l'Université de Cocody Abidjan), BLANC Gérard (Professeur à l'Université de Bordeaux 1), NEGREL Philippe (Ingénieur au BRGM, Orléans), REVEL Jean-Claude (Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, EcoLab) et VIERS Jérôme (Maître de Conférence à l'Université de Toulouse III, LMTG) de l'honneur qu'ils me font en acceptant d'évaluer ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous les chercheurs d'Ecolab (Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle) et leur exprimer mon estime pour le climat de sympathie et de coopération dans lequel il m'a été donné de travailler. Je pense plus particulièrement à Sophie Leguedois, Eric Pinelli, Jérôme Sylvestre, George Merlina.

Pour mener à bien ce travail, de très bonnes connaissances intellectuelles et scientifiques étaient nécessaires. Ces connaissances ont été acquises à l'UFR Sciences de la Terre de l'Université d'Abidjan et à l'Université Libre de Bruxelles. Je remercie tous les enseignants de ces deux institutions, pour la formation académique dont j'ai pu bénéficier durant tout mon cursus universitaire. Je remercie tout particulièrement le Professeur Assa Agnemou (paix à son âme), le Professeur Kabran Pothin et Aka Kouamé (Université d'Abidjan), Nadine Mattielli et Marc Degrez (Université Libre de Bruxelles) pour m'avoir encadré lors de mes différents stages de fin de cycle.

Je remercie également Gaël Durbe (ingénieur à Ecolab), Caco Boucayrand, Rémy Freydier et Cadaudap Frédéric (ingénieurs et techniciens au LMTG) pour leur aide lors de mes différents passages en salle blanche et à l'ICP-MS. Leurs conseils et coups de main, durant cette période d'analyse, ont été très utiles pour la qualité de mes données.

Par ailleurs comment oublier Annick (secrétaire Ecolab), qui, grâce à sa gentillesse, son sourire et sa disponibilité, créer à elle seule une atmosphère de gaieté et de joie au sein du laboratoire. A travers elle, je remercie tout le personnel administratif de l'ENSAT.

Je n'oublis pas tous les doctorants d'Ecolab avec lesquels j'ai pu partager des moments de joie, d'espoir ou parfois de doutes. Je pense en premier à Mahamadou Mamoudou (le compagnon africain), Thomas Bur, Anne Sophie, Laure Gandois, Bertrand, Timothée, Dimitri, Raoul et Victor.

Je profite également de cette occasion pour remercier toute la communauté Ivoirienne de Belgique et de Toulouse, avec laquelle j'ai entretenu de bonnes relations extra universitaires (qui se sont avérées utiles pour mon équilibre social). Je remercie tout particulièrement Kouakou Privat, Gnanzou Bilé, André Boua, J.P Monnet, Koné Oumar, Kimse Moussa, Amara Bamba (mon colloc), Koné Georgina, Agnemou Nestor, Coffie Fabrice, Kouakou Pélagie, Dimitri, les frères Gbagbo, Bakary, Fofana, Ericoco.

Enfin, je tiens à remercier de tout cœur mon papa (Kouassi N'guessan), ma maman (Kouadio Kra), mes oncles (Kouadio Koffi, Kouassi Kouadio), mes tantes et belles mères (N'goran, Aya, Ahou, Kanga) pour m'avoir soutenu et encouragé tout au long de mes études, ma femme (Christiane Konan) et mon fils (Jesy-Rayann N'guessan), pour le soutien psychologique qu'a constituée leur présence à mes côtés pendant la dernière année de ma thèse, mes tuteurs (Agnemou, N'guessan et Godens) qui ont accepté de m'héberger durant mon cursus scolaire, mes frères, sœurs et cousins (Lambert, Bruno, Adolphe, Théodore, Jacques, Véro, Lucien, Dirar, Nina, Martine, Laurent, Dez, Bea, Sabine, Adèle, Germain, Aba) pour leur soutien face à certaines difficultés de ma vie. Je pense également à Traoré Katehé, l'ami sur qui je peux compter en toute circonstance. Infiniment merci pour tout.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I: Contexte général

I. INTRODUCTION	9
II. ELEMENTS TRACES ET ENVIRONNEMENT.....	9
II.1. Introduction.....	9
II.2. Origine des éléments traces dans les milieux aquatiques	10
II.2.1. Apports diffus	10
II.2.1.1. Altération de la roche mère	11
II.2.1.2. Activités agricoles.....	12
II.2.1.3. Dépôts atmosphériques	14
<i>a. Activités industrielles.....</i>	<i>14</i>
<i>b. Eruptions volcaniques.....</i>	<i>18</i>
<i>c. Action éolienne.....</i>	<i>18</i>
II.2.2. Apports ponctuels	19
II.3. Utilité des éléments traces dans les milieux agricoles	20
II.4. Impact des PHE sur les écosystèmes aquatiques	21
II.5. Propriétés des éléments traces sélectionnés	23
II.5.1. Chrome.....	23
II.5.2. Cuivre.....	24
II.5.3. Arsenic	24
II.5.4. Cobalt.....	25
II.5.5. Cadmium.....	25
II.5.6. Zinc	27
II.5.7. Plomb	27
II.5.8. Nickel.....	28
II.5.9. Terres Rares	28
III. CARACTERISTIQUES D'UN BASSIN VERSANT	30
IV. TRANSPORT ET TRANSFERT FLUVIATILES DES ELEMENTS TRACES.....	33
IV.1. Introduction	33
IV.2. Caractéristiques des sédiments de fond.....	35
IV.2.1. Introduction	35
IV.2.2. Composition granulométrique des sédiments.....	36
IV.2.3. Influence des sédiments sur la mobilité des PHE.....	37
IV.2.3.1. Adsorbants minéraux et organiques dans les sédiments.....	39
<i>a. Les argiles.....</i>	<i>39</i>
<i>b. Les oxydes et hydroxydes.....</i>	<i>40</i>
<i>c. Les sulfures.....</i>	<i>40</i>
<i>d. Les carbonates</i>	<i>41</i>
<i>e. Les composés organiques.....</i>	<i>41</i>
IV.2.3.2. Influence des paramètres physico-chimiques	42

<i>a. Le pH</i>	42
<i>b. Le Potentiel d'oxydoréduction</i>	43
<i>c. La capacité d'échange cationique (CEC)</i>	44
IV.3. La phase dissoute	44

CHAPITRE II: Zone d'étude et Méthodologie

I. CONTEXTE REGIONAL	49
I.1. Introduction	49
I.2. Données climatiques	50
I.3. Caractéristiques topographiques	50
I.4. Hydrologie.....	51
I.5. Caractéristiques géologiques et pédologiques.....	52
I.6. Caractéristiques Agro-Paysagères	55
I.7. Erosion hydrique	57
I.8. Les activités industrielles de la région	58
II. MATERIELS ET METHODES	61
II.1. Echantillonnage	61
II.3. Traitement physique des échantillons	64
II.4. Minéralisation des phases solides	65
II.5. Extractions séquentielles.....	67
II.6. Méthodes analytiques	69
II.6.1. Dosage des éléments traces.....	70
II.6.2. Analyse des éléments majeurs	72
II.6.3. Le carbone organique particulaire (COP)	72
II.6.4. Le carbone organique dissous (COD).....	73
II.6.5. L'alcalinité	73
II.6.6. Les anions majeurs.....	73
II.6.7. Les cations majeurs.....	74
II.6.8. La silice dissoute.....	74
II.6.9. Isotopie du plomb	75
III. Analyse statistique des données	75

CHAPITRE III: Géochimie des cours d'eaux de la Gascogne

I. INTRODUCTION	79
II. COMPOSITION DE LA PHASE DISSOUTE	79
II.1. pH et alcalinité des eaux	79
II.2. Les teneurs en éléments majeurs.....	81
II.2.1. Les cations et anions majeurs.....	81
II.2.2. Variabilité temporelle des éléments majeurs	84

II.3. Le carbone organique dissous.....	89
II.4. La silice.....	91
II.5. Les PHE dissous	91
II.6. Relations entre les PHE et les paramètres physico-chimiques de l'eau.....	95
III. COMPOSITION DES SEDIMENTS DE FOND.....	98
III.1. Variabilité des éléments majeurs.....	98
III.2. Les terres rares.....	100
III.2.1. Concentrations et variabilité saisonnière des REE	101
III.2.2. Distribution des profils des REE normalisés dans les sédiments	105
III.2.3. Origine du fractionnement entre LREE et HREE.....	107
III.3. Les PHE dans les sédiments	114
III.3.1. Les teneurs dans la fraction fine (<63µm).....	114
III.3.2. Variabilité spatio-temporelle des PHE	115
III.3.3. Relations entre les PHE et les éléments majeurs des sédiments.....	121
IV. CONCLUSION.....	126

CHAPITRE IV: Enrichissement et origine des PHE

I. INTRODUCTION	131
II. LES ETAPES DU CALCUL DU FACTEUR D'ENRICHISSEMENT (EF).....	133
II.1. Choix du matériau de référence	133
II.2. Choix de l'élément normalisant.....	135
II.3. Enrichissement des PHE dans les sédiments de fond de la Gascogne	140
III. CONTRIBUTION ANTHROPIQUE vs CONTRIBUTION LITHIQUE.....	143
IV- ORIGINE DE L'ENRICHISSEMENT EN PHE DES SEDIMENTS.....	145
IV.1. Origine du plomb dans les sédiments : approche isotopique.....	146
IV.2. Origine de l'enrichissement en PHE des sédiments : approche par analyse en composante principale (ACP).....	150
V- CONCLUSION	154

CHAPITRE V: Mobilité et disponibilité des PHE dans les eaux de surface en Gascogne

I. INTRODUCTION	159
II. DISTRIBUTION DES PHE DANS LES SEDIMENTS DE FOND DE LA GASCOGNE	160
II.1. Description par élément.....	160
II.1.1. Le chrome	160
II.1.2. Le nickel.....	161
II.1.3. Le cuivre	162
II.1.4. Le zinc.....	164
II.1.5. L'arsenic	165

II.1.6. Le cobalt.....	166
II.1.7. Le plomb	168
II.1.8. Le cadmium	169
II.2. Description par fractions résiduelles et non résiduelles.....	170
II.3. Conclusion	172
III. POTENTIEL DE MOBILITE ET DISPONIBILITE DES PHE.....	174
IV. RELATION ENTRE PART ANTHROPIQUE DES PHE ET LEUR DISTRIBUTION DANS LES DIFFERENTES PHASES NON RESIDUELLES	178
V. SPECIATION DES TERRE RARES.....	180
V.1. Variations des différentes fractions extraites.....	180
V.2. Profils de distribution des REE dans les différentes fractions	181
VI. Conclusion	184
 Conclusion générale et perspectives.....	 187
 Références bibliographiques.....	 195

Liste des Figures

Figure 1 : Description schématique du cycle des éléments traces dans l'environnement	10
Figure 2 : Quantité d'éléments traces (tonne/an) émis par différents secteurs industriels (1 à 9) en Hongrie (Molnar et al., 1995). 1- Combustion de charbon ; 2- Combustion de pétrole ; 3- Production de métal non ferreux ; 4- Production de fer et d'acier ; 5- Production de fertilisant phosphaté ; 6- Production de ciment ; 7- Combustion de bois ; 8- Combustion d'essence plombée ; 9- Incinération des déchets.	17
Figure 3 : Estimation annuelle des émissions atmosphériques d'éléments traces par l'activité volcanique des volcans au niveau mondial (Hinkley et al., 1999).	18
Figure 4 : Représentation d'un bassin versant d'ordre 3 avec ses caractéristiques topographiques et anthropiques.	30
Figure 5 : Modes de transports et devenir des matériaux issus de l'érosion (mécanique et chimique) dans les milieux fluviaux.	33
Figure 6 : Schéma représentatif des localisations potentielles des PHE dans un environnement aquatique de cours d'eau. M^{z+} : ion libre ; M^{y+} : ion initial transformé sous une autre forme chimique.....	34
Figure 7 : Courbe de Hjulström présentant les relations entre la vitesse de déplacement d'un courant d'eau laminaire, la taille des grains et leur degré de consolidation (Brahic et al., 1999).	36
Figure 8 : Diagramme triangulaire de classification des sédiments détritiques en fonction de leur texture (Shepard, 1954).	37
Figure 9 : Illustration schématique des différents processus contrôlant la mobilité et la spéciation des PHE dans un environnement aquatique (modifié d'après Brown et al., 1999)	38
Figure 10 : Influence de la taille des grains sur les concentrations en cadmium dans les sédiments issus des rivières du Main et du Rhin dans l'Ouest de l'Allemagne (Salomons et Förstner, 1980).....	39
Figure 11 : Situation géographique des bassins versants de la Gascogne (Zone d'étude)	49
Figure 12 : Zones sensibles à l'eutrophisation dans le bassin Adour Garonne (AEAG, 2007).	49
Figure 13 : Topographie du bassin d'aquitaine (Source BRGM).....	51
Figure 14 : Les grands ensembles pédologiques de la Gascogne (Chambre régionale d'Agriculture de Midi-Pyrénées, 1995).....	53
Figure 15 : Carte géographique des principales activités industrielles de la Gascogne.	58
Figure 16 : Positionnement des stations suivant la couverture végétale : a et b, boisées ; c et d, agricoles.	62
Figure 17 : Différents protocoles de traitement et d'analyse des échantillons prélevés dans les bassins gascons.	64
Figure 18 : Variation spatiale du pH dans les eaux de la Gascogne.....	80
Figure 19 : Relation entre l'alcalinité et le pH des cours d'eau gascons.....	80
Figure 20 : Gamme de variation des concentrations en cations et anions majeurs dans les eaux de la Gascogne. Les rectangles gris s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvrent les	

valeurs de la médiane (trait plein) et de la moyenne (trait pointillé); les points noirs au dessus et en dessous de la boîte indiquent 90 th et 10 th percentiles. Les barres verticales représentent les barres d'erreurs.	82
Figure 21 : Comparaison de Na^+/Cl^- des précipitations de différents endroits de la France avec celui des eaux de rivière de la Gascogne. Eau de mer (Meybeck, 1986) ; Précipitation Toulouse (Ferrier, 1998). 83	83
Figure 22 : Variation saisonnière des cations et anions majeurs des eaux de la Gascogne.....	83
Figure 23 : Variabilité spatiale des cations et anions majeurs dans les cours d'eau de la Gascogne...	85
Figure 24 : Relation entre les teneurs en Ca^{2+} et en HCO_3^- dissous des eaux de ruisseaux de la Gascogne.	86
Figure 25 : Relation entre les teneurs en Na^+ et en Cl^- dans la phase dissoute de la Gascogne.	88
Figure 26 : Représentation graphique des relations entre Cl^- et les autres éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- et NO_3^-).	88
Figure 27 : Evolution spatiale des teneurs moyennes en COD dans les eaux de la Gascogne.....	89
Figure 28 : Relations entre COD et les éléments majeurs, Cl^- (à droite) et Na^+ (à gauche). -a) pour tous les échantillons -b) sans les stations « Bou » et « Red ».	91
Figure 29 : Variabilité spatiale des concentrations en PHE dissous dans les eaux des ruisseaux de la Gascogne	94
Figure 30 : Relation entre Cd, Ni et Pb de la phase dissoute des cours d'eau de la Gascogne	96
Figure 31 : Diagramme ternaire de composition en éléments majeurs des sédiments	98
Figure 32 : Variation spatiale des proportions de Ca+Mg dans les sédiments fluviaux de la Gascogne	100
Figure 33 : Représentation graphique des valeurs minimale et maximale des concentrations en REE des sédiments de la Gascogne.	103
Figure 34 : Variabilité saisonnière des teneurs moyennes en terres rares des sédiments de rivières de la Gascogne	103
Figure 35 : Profil de distribution des REE des sédiments des cours d'eau gascons normalisés par rapport au PAAS	106
Figure 36 : Comparaison des profils de distribution de REE des sédiments et de la molasse normalisés par rapport au PAAS. X= concentration de REE dans la molasse et dans les sédiments.	109
Figure 37 : Profils de distribution des REE des sédiments des cours d'eau gascons normalisés par rapport aux horizons de surface des sols et par rapport à différents fertilisants. Sed= sédiment.	109
Figure 38 : Relation entre la proportion des éléments majeurs et $(\text{La}/\text{Yb})_N$, ainsi que Ce^* au sein des sédiments des cours d'eau gascons.	110
Figure 39 : Relation entre les paramètres de la phase dissoute (pH, Cl, COD et HCO_3^-) et le rapport $(\text{La}/\text{Yb})_N$ au sein des sédiments des cours d'eau gascons.	113
Figure 40 : Profils de distribution des REE des sédiments des cours d'eau gascons normalisés par rapport à l'orthose.	113

Figure 41 : Normalisation des PHE des sédiments de la Gascogne par rapport à ceux de la roche mère locale (molasse).....	114
Figure 42 : Variation saisonnière (hiver, printemps, été) des teneurs en PHE des sédiments (< 63µm) des cours d'eau gascons.	116
Figure 43(a) : Distribution spatiale des concentrations en Cr et Co avec identification des intervalles moyens de variation des valeurs (en bleu) et des valeurs les plus élevées (triangle jaune).....	117
Figure 43(b) : Distribution spatiale des concentrations en Ni et Cu avec identification des intervalles moyens de variation des valeurs (en bleu) et des valeurs les plus élevées (triangle jaune).....	118
Figure 43(c) : Distribution spatiale des concentrations en Zn et As avec identification des intervalles moyens de variation des valeurs (en bleu) et des valeurs les plus élevées (triangle jaune).....	119
Figure 43(d) : Distribution spatiale des concentrations en Pb et Cd avec identification des intervalles moyens de variation des valeurs (en bleu) et des valeurs les plus élevées (triangle jaune).....	120
Figure 44 : Représentation des concentrations en PHE, éléments majeurs et en COP dans trois dimensions suivant les composantes 1, 2 et 3 dans une ACP.....	123
Figure 45 : Normalisation des PHE des sédiments de la Gascogne par rapport aux teneurs dans la roche mère locale (Sed/Mol) et dans la croûte continentale (Sed/UCC). Sed : sédiments ; Mol : molasse ; UCC : Upper Continental Crust.	134
Figure 46 : Comparaison des facteurs d'enrichissement (EF) des PHE dans le sédiment SA1 en utilisant deux éléments normalisants (Cs et Sc), utilisés dans la littérature. La ligne en pointillée représente la valeur seuil de l'enrichissement.	135
Figure 47 : Exemple de régression linéaire basée sur la corrélation de Cr et Co avec Al (normalisant) dans les sédiments. Les lignes en pointillées définissent l'intervalle de prédiction 95% ; la ligne pleine de cet intervalle représente la droite de régression ; étape finale : (○) échantillons non contaminés ; (●) échantillons enrichis.	137
Figure 48 : Proportion de fraction résiduelle et non résiduelle des éléments de référence (Cs, Sc, Al et Fe) couramment utilisés comme normalisant.....	139
Figure 49 : Gamme de variation des facteurs d'enrichissement des PHE dans les sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne. La bande pointillée grise (0.5 < EF < 1.5) indique l'intervalle de EF naturel; le rectangle gris s'étend entre le plus bas quartile (25%) et le plus haut quartile (75%), et recouvre les valeurs de la médiane (trait noir) et de la moyenne (carré blanc) ; les points noirs au dessus et en dessous de la boîte indiquent les 90 th et 10 th percentiles, respectivement. Les barres verticales représentent les barres d'erreurs...	141
Figure 50 : Variabilité spatiale des facteurs d'enrichissement (EF) des PHE dans les sédiments.	142
Figure 51 : Contribution lithique (Lith.) Vs contribution anthropique (Anthr.) dans les concentrations totales de PHE mesurés dans les sédiments.	144
Figure 52 : Diagramme $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pour les sédiments de la Gascogne, la roche mère locale et des échantillons de sources potentielles naturelles ou anthropiques : ^{(a), (b)} Monna <i>et al.</i> (1997) ; ^(c) Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> (1986) , ^(d) Bur <i>et al.</i> (soumis).	147

Figure 53 : Diagramme $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus 1/EF pour les sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne (n=16). (a) et (b) Monna <i>et al.</i> , 1997 ; (c) Chow <i>et al.</i> , 1975 ; (d) Bur <i>et al.</i> (soumis).....	149
Figure 54 : Représentation graphique de type ACP des relations entre l'enrichissement des PHE et les stations de prélèvement des sédiments de fond de la Gascogne.....	152
Figure 55 : Illustration schématique des différentes sources de PHE anthropiques dans les sédiments des bassins versants agricoles de la Gascogne.	153
Figure 56 : Proportion moyenne de Cr résiduel et non résiduel dans les sédiments étudiés. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; Mno : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.	160
Figure 57 : Proportion de Ni résiduel et non résiduel dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; Mno : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.	162
Figure 58 : Proportion de Cu résiduel et non résiduel dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; Mno : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.	163
Figure 59 : Proportion de Zn résiduel et non résiduel dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; Mno : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.	164
Figure 60 : Proportion de As résiduel et labile dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; Mno : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.....	165
Figure 61 : Proportion de Co résiduel et labile dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; Mno : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.....	167
Figure 62 : Proportion de Pb résiduel et labile dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; Mno : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.....	168
Figure 63 : Proportion de Cd résiduel et labile dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; Mno : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.....	170

Figure 64 : Proportion des différentes fractions issues de l'extraction chimique séquentielle des sédiments des rivières de Gascogne.	171
Figure 65 : Proportion de phase non résiduelle <i>vs</i> phase résiduelle des PHE dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne.	174
Figure 66 : Comparaison de la distribution de Cd et As dans les différentes fractions extraites, et indication de l'importance du potentiel de mobilité.	175
Figure 67 : Relation entre la proportion de PHE associé à la phase échangeable+carbonatée (a), réductible (b), oxydable (c) et non résiduelle (d), et la part anthropique (cf. chapitre IV) dans les sédiments des cours d'eau gascons. Ligne discontinue = droite 1/1.	179
Figure 68 : Pourcentage total de REE des différentes phases non résiduelles extraites par extraction séquentielle et dans le résidu des sédiments des cours d'eau de la Gascogne. Seules les fractions présentant des concentrations significatives ont été considérées.	181
Figure 69 : Profils de distribution des REE des différentes phases non résiduelles d'extraction séquentielle et du résidu normalisés par rapport au PAAS.	182
Figure 70 : Evolution des proportions labiles (en % du total) de Yb et La de l'amont vers l'aval du Touch.	183

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Classification périodique de Mendeleïev avec identification des éléments traces étudiés au cours de ce travail.....	9
Tableau 2 : Teneurs moyennes ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en éléments traces de différentes roches de la croûte terrestre (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).....	11
Tableau 3 : Gammes des teneurs en élément traces (mg/kg) dans les sols pour 1 tonne métrique de différents fertilisants et les gammes naturelles dans les sols (Senesi et al., 1999). P.E. = Principal élément.....	13
Tableau 4 : Emissions naturelles et anthropogéniques de quelques éléments traces dans l'atmosphère et leur facteur d'interférence atmosphérique (Bliefert et Perraud, 2001).....	15
Tableau 5 : Estimation de la quantité de composés organiques persistants et de métaux lourds rejetée dans l'atmosphère par la sidérurgie au cours de l'année 1990 en Wallonie, Belgique (source Institut Wallon a.s.b.l., 1993).	15
Tableau 6 : Proportion des groupes fonctionnels des acides humiques et fulviques (Stevenson, 1994).	42
Tableau 7 : Valeurs de Points de Charge nulle (pHpzc) de quelques minéraux essentiels dans les sédiments (Stumm et Morgan, 1981 ; Davis et Kent, 1990 ; Sigg et al., 2006).	43
Tableau 8 : Caractéristiques des bassins versants et des stations de prélèvement	63
Tableau 9 : Précision analytique et reproductibilité du protocole d'attaque biacide des sédiments. ^a Matériau de référence, STSD-2 (Stream sediment from Geological Survey of Canada), ^b Relative Standard Deviation, * non certifié.	71
Tableau 10 : Précision analytique et reproductibilité du protocole de filtration des échantillons d'eau. ^a Matériau de référence, SLRS 4 (Eau du fleuve Saint-Laurent, National Research Council Canada), ^b Relative Standard Deviation, * non certifié.	71
Tableau 11 : Composition chimique moyenne des cours d'eau de la Gascogne. TDS= Totale des sels dissous ; BI= Balance ionique ; Min= minimum ; Max= maximum ; Moy= moyenne.	82
Tableau 12 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $n=25$; $p< 0,001$) entre les éléments majeurs de la phase dissoute.....	86
Tableau 13 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $n=23$; $p< 0,001$) entre les éléments majeurs de la phase dissoute après avoir isolé les valeurs des stations « Bou » et « Red ».	89
Tableau 14 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $n=20$; $p< 0,005$) entre COD et les éléments majeurs des échantillons d'eau.....	90
Tableau 15 : Teneurs en PHE dissous des bassins versants de la Gascogne. Min=minimum ; Max= maximum ; Med= médiane ; Moy= moyenne. ^a Meybeck et Helmer (1989) ; ^b Martin et Meybeck (1979)	92
Tableau 16 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $p< 0,001$) entre les éléments traces de la phase dissoute ($n=22$).....	96

Tableau 17 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $n=23$; $p<0,001$) entre les PHE et les paramètres physico-chimiques des eaux de la Gascogne. * r^2 obtenus en isolant l'échantillon « Bou ».	97
Tableau 18 : Teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) des REE dans les sédiments des ruisseaux gascons comparées aux valeurs de la molasse (roche mère de la région) et à certaines teneurs de la littérature. ^a Zhu et al. (1997); ^b Bowen (1979); ^c Post Archean average Australian shale (Talor and McLennan, 1985).	102
Tableau 19 : Matrice de corrélation (r^2 ; $n=23$) des Terres Rares des sédiments de la région Gascogne	104
Tableau 20 : Valeurs des anomalies et du facteur de fractionnement des REE	106
Tableau 21 : Teneurs en PHE des sédiments de la Gascogne comparées aux valeurs guides américaines. ERL: Effects Range-Low; ERM: Effects Range-Median	115
Tableau 22 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) : pourcentage de variance pour chaque composante et coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes, Comp1, Comp2 et Comp3.	122
Tableau 23 : Comparaison des coefficients de corrélation de Pearson (r^2) entre PHE et éléments normalisants dans les sédiments et dans la molasse. En gras les $r^2 > 0,5$.	137
Tableau 24 : Rapports isotopiques du Plomb dans différents échantillons de sédiments des cours d'eau de la Gascogne. \pm correspond à l'erreur relative pour chaque rapport isotopique mesuré.	147
Tableau 25 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) : pourcentage de variance pour chaque composante et coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes.	151
Tableau 26 : Récapitulatif de l'importance des différentes fractions résiduelles et non résiduelles dans le contrôle des PHE dans les sédiments gascons.	173
Tableau 27 : Coefficient de corrélation (r^2 , $n=23$, $p<0,001$) entre les paramètres physico-chimiques de la phase dissoute et les coefficients de distribution (K_d) des PHE : $K_d = \text{PHE dissous}/\text{PHE sédiments}$; $r^2>0,5$ considérés comme significatifs et marqués en gras.	177

INTRODUCTION GENERALE

De par ses propriétés et son étendue (environ deux tiers de la surface de la Terre), l'eau joue un rôle primordial et irremplaçable dans le développement de la vie humaine, animale ou végétale, ainsi que dans l'évolution des sociétés. Elément fondamental de la croissance des végétaux, l'eau est plus généralement le constituant majeur de toute matière vivante. C'est le milieu dans lequel s'effectuent de multiples réactions métaboliques, chez les organismes vivants terrestres ou aquatiques. Au delà de ces caractéristiques physiologiques, l'eau a également des usages domestiques, agricoles et industriels. Elle est utilisée pour le transport, la pêche, le tourisme, les loisirs ou encore pour la production d'énergie.

De toutes ces fonctions, celles liées aux aspects vitaux, alimentaires et sanitaires nous semblent primordiales. En effet, selon l'organisation mondiale de la santé (OMS, 1995), l'eau souillée est l'agent de transmission principal de 80% des maladies, parmi lesquelles la diarrhée qui cause la mort d'un enfant sur deux, de moins de cinq ans. De ce fait, cette institution estime que le meilleur indice sanitaire pour un pays est le nombre de robinets d'eau potable pour 10 000 habitants, plutôt que le nombre de lits d'hôpital. Toujours selon les estimations de l'OMS, l'écart d'espérance de vie entre pays pauvres et pays riches a pratiquement doublé depuis les années soixante. Le cadre de vie est l'une des causes, si non la cause principale de ce décalage. En effet, au moment où dans les pays développés, tous les apports humains à l'environnement sont contrôlés et soumis à des normes, dans les pays pauvres c'est l'anarchie totale. Les grandes mégalo-poles, comme Abidjan, sont confrontées à des pollutions atmosphériques liées aux rejets industriels non contrôlés, mais aussi par un parc automobile de plus en plus vieillissant et polluant. Par ailleurs, les eaux usées, celles issues des activités industrielles, agricoles et domestiques, sont rejetées dans les fleuves, rivières, lagunes et lacs, sans aucun traitement préalable. De façon générale, le rejet dans la nature d'eaux usées brutes entraîne une dégradation plus ou moins grave du réseau hydrographique, caractérisée par l'eutrophisation et l'asphyxie du milieu, provoquant ainsi la perturbation des écosystèmes puis la mortalité piscicole massive accompagnée souvent de mort biologique de certains cours d'eau. A ces dangers, s'ajoutent les mauvais assainissements, occasionnant en saison pluvieuse, des eaux stagnantes dans lesquelles toutes sortes de déchets sont déversés, s'accompagnant parfois d'odeurs suffocantes et souvent toxiques (cas des déchets toxiques de 2006 à Abidjan avec des milliers d'intoxiqués). Ces actes peuvent également conduire au développement des moustiques propagateurs des germes du paludisme et de la fièvre jaune,

des mouches tsé-tsé qui transmettent aux populations riveraines et aux animaux les trypanosomes de la maladie du sommeil. En plus de ces apports, s'ajoute l'action des eaux de ruissellement qui entraînent les ordures ménagères, déposées de façon anarchique et composées souvent d'éléments toxiques (tel que les piles), vers les cours d'eau et les puits. Etant donné que dans ces pays en voie de développement, les robinets d'eau potable sont rares, notamment dans les villages et les bidonvilles, ces cours d'eau et puits, mal protégés, sont les seuls endroits d'alimentation et de baignade pour les populations. Toute contamination de ces milieux peut donc avoir une action immédiate ou différée sur les populations qui y vivent, avec pour conséquences des infections parfois sévères telles que les fièvres typhoïde et paratyphoïde (dus essentiellement aux *Salmonella*), la dysenterie bacillaire (due aux *Shigella*), la diarrhée (due aux *Escherichia coli* pathogènes), pour ne citer que celles-là.

Tout ce constat justifie en partie les problèmes sanitaires et les taux de mortalité souvent élevés dans les pays du tiers monde. Nous estimons que le développement de ces pays passe par des actions fortes dans le domaine environnemental, parallèlement à la formation de spécialistes dans certains domaines de l'environnement pour un meilleur contrôle des éléments toxiques dans les milieux de vie, et de façon à anticiper les problèmes en amont.

Le choix de ma spécialité (hydrogéochemie de l'environnement) et de mon sujet de thèse, sur les éléments traces, s'inscrit dans cette idée de bien être et de développement de l'Afrique en particulier, et du développement durable en général.

Les éléments traces sont des constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est pour chacun d'entre eux inférieure à 100 ppm (Baize, 1997). Ils ne représentent que 0,6% du total des éléments chimiques de la croûte terrestre, cependant leurs effets sur les écosystèmes terrestres sont souvent dévastateurs. Parmi ces éléments, certains, appelés oligoéléments, s'avèrent indispensables à l'activité biologique à des concentrations raisonnables : Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Fe, Mn, V, Mo, Se, Sn. A l'inverse d'autres éléments, tel que Pb, Cd, As, Hg, malgré leur affinité avec les groupes -SH et -NH dans les enzymes, ne présentent pas de fonction biologique reconnue jusqu'à présent et sont par conséquent considérés comme particulièrement dangereux et toxiques pour les écosystèmes, ainsi que pour l'homme (Juste, 1994 ; Sigg et al., 2006). Ces éléments nommés "PHE" (Potential Harmful Elements) par Plant et al. (1997) et Salvarredy-Aranguren et al. (2008), parviennent dans l'environnement grâce à deux processus : l'un naturel, caractérisé par l'altération des minéraux de roches, les

émissions volcaniques, la diffusion des aérosols naturels à partir du sol et de l'eau, et l'autre, anthropique, englobant les apports industriels (dominés principalement par les rejets des industries métallurgiques, l'extraction de minerai, la combustion de combustibles fossiles et la production de ciment), les apports agricoles (notamment par les fertilisants, les pesticides, les boues de stations d'épuration) et domestiques (par l'intermédiaire des produits chimiques et matériels que nous utilisons quotidiennement pour nos besoins).

A l'échelle des bassins versants agricoles, les processus et phénomènes majeurs qui vont influencer l'apport et le devenir de ces éléments traces sont l'altération, l'érosion, le ruissellement, les paramètres physico-chimiques des milieux et enfin les actions des pratiques agricoles.

En France, six zones géographiques correspondant à des bassins versants naturels ont été délimitées dans le cadre de la politique de gestion et de suivi des milieux aquatiques. Chaque bassin est supervisé par une agence qui perçoit une taxe sur l'eau et définit, en collaboration avec un comité de bassin (composé de gestionnaires publics et semi-publics, associations environnementales et secteur privé), une politique de gestion des ressources. Cette structure, en partenariat avec la direction régionale de l'environnement (DIREN), surveille également la qualité et le niveau des eaux avec pour objectif de répondre à la directive-cadre sur l'eau (DCE). Cette directive demande aux Etats membres, de l'Union Européenne, d'atteindre d'ici à 2015 le "bon état des ressources en eaux". Ce texte permet d'harmoniser toute la politique de l'eau communautaire développée depuis 1975 (plus de 30 directives ou décisions).

Par ailleurs, l'étude du comportement des éléments traces dans les principaux grands fleuves (de ces bassins), comme le Rhin (Van der Weijden et Middelburg, 1989), la Seine (Roy et al., 1999 ; Elbaz-Poulichet et al., 2005), la Loire (Negrel, 1997 ; Negrel et al., 2000), le Rhône (Dai et al., 1995) et la Garonne (Blanc et al., 1999 ; Blanc et al., 2006 ; Probst et al., 2006), fait l'objet depuis quelques années d'un engouement tout particulier.

Le bassin Adour-Garonne, l'une de ces six zones géographiques, occupe tout le quart Sud-Ouest de la France et est supervisé par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne. Ce bassin est dominé dans sa partie centrale par des molasses d'âge tertiaire et il est soumis à deux influences climatiques opposées (océanique et continentale). Au niveau hydrologique, le bassin Adour-Garonne présente un réseau hydrographique dense et varié et il est traversé par la Garonne, qui est le troisième fleuve Français en terme de débit. Pour ce qui est des caractéristiques anthropiques, ce bassin abrite deux grandes métropoles, Toulouse et Bordeaux, génératrices d'effluents domestiques et industriels et de rejets atmosphériques par

l'intermédiaire des industries, des incinérateurs et du parc automobile. A cela, il faut ajouter la forte activité agricole dans cette région de la France avec son corollaire d'impacts liés aux fertilisants, aux pesticides, aux boues de stations d'épuration et aux actions des engins agricoles. Enfin, il faut noter que cette zone abrite d'anciens sites miniers désaffectés dans le Massif Pyrénéen et dans le Massif Central.

Toutes ces caractéristiques géologiques, climatiques, morphologiques, pédologiques, géographiques, hydrologiques et anthropiques font de cette région une zone particulièrement vulnérable aux pollutions. C'est la raison pour laquelle depuis une vingtaine d'année, au travers de différents programmes de recherches, plusieurs travaux, portant sur les aspects biologique, géochimique, sociologique et économique, ont été menés sur le bassin Adour-Garonne. Les derniers en date sont ceux du groupement ECOBAG "Environnement, Ecologie et Economie du Bassin Adour Garonne". Ces programmes regroupent l'ensemble des acteurs environnementaux du bassin, à savoir gestionnaires publics, privés, scientifiques, en vue d'une meilleure gestion du bassin à travers plusieurs approches transversales.

Les travaux de cette thèse s'insèrent dans le cadre de ce groupement et ils ont été développés dans le cadre du projet IMAQUE (Impacts des Activités Anthropiques sur la qualité des eaux, des sols, des sédiments et des milieux aquatiques). Ces travaux s'intéressent particulièrement aux bassins versants de la Gascogne marqués par une forte activité agricole avec plus de 75% de terres agricoles.

Le choix des rivières de la Gascogne, pour ces travaux, est motivé d'une part, par leur statut de fournisseurs d'eau et de matières à la Garonne (principal fleuve de la région qui traverse plusieurs départements avant de se jeter dans l'océan) et d'autre part, par le manque d'étude fiable sur le comportement des éléments traces dans les compartiments, que sont la phase dissoute et les sédiments de ces rivières. Il faut souligner que pour ce travail, les matières en suspension (MES) n'ont pas été considérées. En effet, l'objectif était de travailler en conditions de basses eaux, au cours desquelles le transfert de MES est négligeable. Par ailleurs, les sédiments de fond sont considérés comme intégrateurs des MES transportés lors des événements hydrologiques. Il s'agit pour nous d'estimer avec précision le contenu de fond des sédiments en PHE, leur origine et leur devenir dans un contexte de fortes activités agricoles et de milieu carbonaté. Cette approche se base sur des méthodes et démarches scientifiques testées dans d'autres environnements du monde. Une meilleure compréhension des processus qui se déroulent dans de tels milieux, nécessite une approche globale intégrant

tous les compartiments de ce milieu qui semblent être interdépendants chimiquement et physiquement (Salomons et Förstner, 1980).

Enfin, le choix d'étudier des éléments tels que Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd et Pb, dans ces milieux, se justifie par leur caractère toxique pour les êtres vivants mais également du fait de leur présence dans les impuretés de divers traitements et apports agricoles.

Le premier chapitre de ce travail, est le fruit d'une étude bibliographique soulignant quelques notions fondamentales à la compréhension des éléments traces et des systèmes fluviaux. Il s'agit d'énumérer les différentes origines probables de ces éléments et leurs usages respectifs à l'échelle d'un bassin versant. Il s'agit aussi de déterminer leur effet sur les écosystèmes, en l'occurrence la faune et la flore aquatique. La description des propriétés chimiques de chaque élément trace sera nécessaire pour avoir une idée du comportement et de la toxicité probable de ces PHE dans le milieu. Enfin, nous terminerons cette partie avec les caractéristiques physico-chimiques des compartiments du système aquatique (notamment des sédiments) en montrant leur mode de formation et leurs interdépendances qui peuvent également influencer le devenir des éléments qui y sont apportés.

Le second chapitre s'intéressera au cadre régional et aux méthodes d'échantillonnage et d'analyse. Nous aborderons dans un premier temps les caractéristiques des bassins versants de Gascogne, à savoir la lithologie, le réseau hydrographique, les caractéristiques pédologiques, la morphologie et le climat de la région, car tous ces paramètres peuvent influencer le comportement des PHE. Ensuite, nous procéderons à une description détaillée de tous les protocoles d'échantillonnage des eaux et des sédiments des cours d'eau étudiés, de traitement physique et chimique des échantillons et toutes les méthodes d'analyses effectuées.

La première partie des résultats sera traitée dans le **chapitre III**. Il s'agit d'établir les caractéristiques physico-chimiques des eaux et des sédiments des cours d'eau de la Gascogne. A partir des concentrations en éléments chimiques, nous allons montrer l'abondance et l'évolution spatio-temporelle de ces éléments. La comparaison de ces teneurs à d'autres environnements dans le monde nous permettra de resituer la signature géochimique des eaux des rivières gasconnes dans un contexte international.

Cette étape préliminaire, sera suivie, dans le **chapitre IV**, par l'estimation de l'enrichissement en éléments traces et la détermination éventuelle de leur origine éventuelle. Un préalable à ces préoccupations est la nécessité d'identifier un traceur géochimique approprié à la zone d'étude. Cet indicateur servira à l'estimation du fond géochimique local, mais aussi au calcul des facteurs d'enrichissements nécessaire à l'appréciation des apports anthropiques dans une

région. Pour ce qui est des origines des éléments traces, l'outil isotopique est idéal quand il peut être utilisé pour identifier les sources de contamination. A cet outil, nous allons associer l'approche statistique pour déterminer les provenances probables des éléments traces dont la démarche isotopique ne permet pas d'identifier la source, ou quand elle ne peut être appliquée.

Le chapitre V pousse la réflexion plus loin, par l'étude du potentiel de mobilité et disponibilité des éléments traces, ainsi que des facteurs qui contrôlent cette mobilité éventuelle. Il s'agit de déterminer le pourcentage des différents sites d'adsorption des PHE, puis arrivé à montrer leur relation avec l'enrichissement en polluants dans les sédiments de fond des cours d'eau gascons. La détermination des coefficients de distribution entre les différentes phases nous aidera à évaluer l'ampleur des échanges entre les différents compartiments des cours d'eau gascons, ainsi que les paramètres physico-chimiques qui les contrôlent.

Enfin les enseignements tirés de ces travaux seront énumérés dans **la conclusion**, accompagnée de quelques recommandations pour les travaux futurs.

Ce travail a été possible grâce au financement FEDER et CPER (Aquitaine et Midi Pyrénées) dans le cadre du projet IMAQUE, au soutien du CNRS dans le cadre de la Zone Atelier Adour Garonne (ZAAG), mais également à la bourse du Gouvernement de Côte d'Ivoire et au complément de bourse (à ma dernière année) du laboratoire ECOLAB (Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle).

CHAPITRE I

CONTEXTE GENERAL

I. INTRODUCTION

Pour mieux appréhender notre sujet, il nous a semblé essentiel d'énumérer de façon succincte quelques traits des éléments traces dans l'environnement. Il s'agit de souligner les sources probables de ces éléments dans la nature, et les processus qui concourent à les introduire dans les environnements aquatiques. Le devenir de ces polluants dans les milieux aquatiques étant lié à leurs caractéristiques intrinsèques et aux conditions qui les entourent, nous avons également fourni dans ce premier chapitre quelques informations essentielles sur les propriétés physico-chimiques de chaque élément trace étudié, ainsi que sur les caractéristiques des bassins versants et des différents compartiments qui composent les cours d'eau.

II. ELEMENTS TRACES ET ENVIRONNEMENT

II.1. Introduction

Les éléments traces sont des constituants de la croûte terrestre, au nombre de 68, dont la concentration est pour chacun d'eux inférieure à 0,1% et ne représentent que 0,6% du total des éléments chimiques (Alloway, 1990 ; Baize, 1997). Parmi ces éléments, nous avons décidé de considérer le cobalt (Co), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le cadmium (Cd), l'arsenic (As), le zinc (Zn), le plomb (Pb) et les terres rares (en anglais, Rare Earth Elements, REE) (Tableau 1), en raison de leur toxicité potentielle dans l'environnement et/ou de leur capacité à contraindre les sources naturelles ou anthropiques. Comme tous les composants chimiques de la croûte terrestre, les éléments traces participent aux grands cycles biogéochimiques (Nriagu et Pacyna, 1988). Ces cycles comprennent de grands réservoirs : l'Atmosphère, l'Océan, les Continents (Figure 1). Au sein des réservoirs terrestres on les retrouve notamment dans les roches mères, les sédiments et les volcans.

Tableau 1 : Classification périodique de Mendeleïev avec identification des éléments traces étudiés au cours de ce travail.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq				

* Lanthanides	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
** Actinides	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Nd	No	Lr

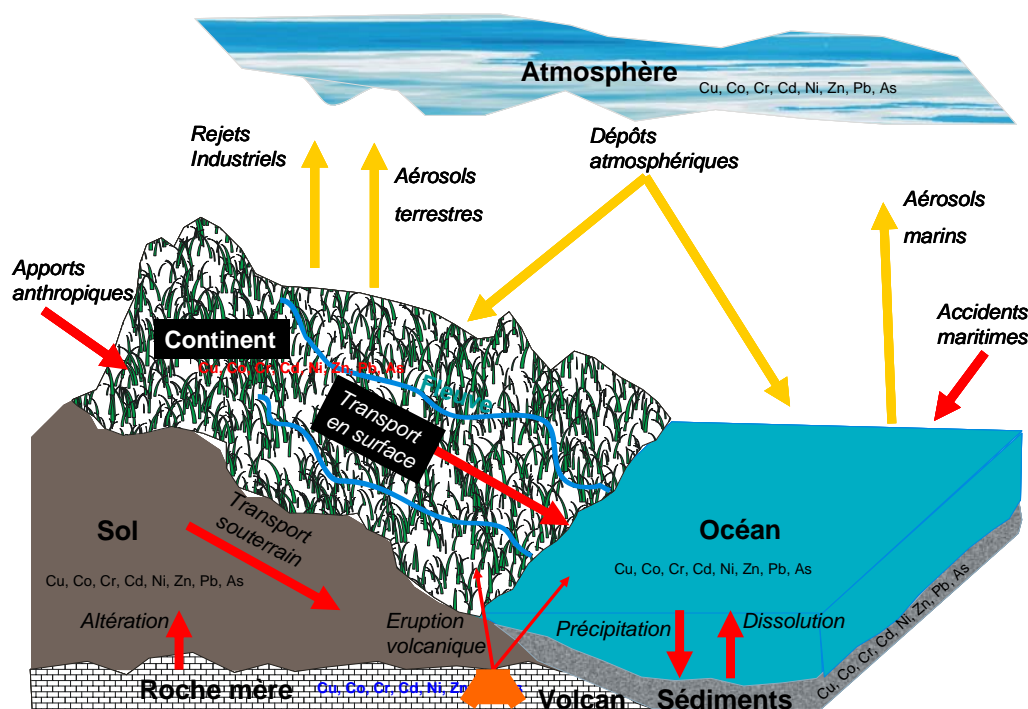


Figure 1: Description schématique du cycle des éléments traces dans l'environnement

II.2. Origine des éléments traces dans les milieux aquatiques

II.2.1. Apports diffus

Ces apports concernent :

- d'une part les éléments traces émis dans l'atmosphère par les processus naturels et anthropogéniques, qui peuvent ensuite se déposer au niveau terrestre (sol, végétation et milieu aquatique) grâce aux processus de dépôts et d'interception (Sposito et Page, 1984): (i) les gouttes de pluies, flocons de neige, grêlons et poussières grossières se déposent sous l'effet de la gravité (précipitations humides ou sèches) ; (ii) les gouttelettes de brouillard, les poussières fines et les gaz en suspension dans l'air, sont interceptés et déposés au contact des feuilles et des aiguilles des arbres, des murs et toitures des maisons.
- et d'autre par les éléments libérés dans le sol par l'altération des minéraux des roches, par les activités anthropiques et par les dépôts atmosphériques, qui vont être dispersés dans les systèmes aquatiques grâce à l'érosion hydrique dont l'intensité dépend de l'héritage minéralogique, des processus pedogénétiques, de la dynamique propre de l'élément chimique, des précipitations et de la pente des versants (Baize, 1997). Les conséquences environnementales de ces processus sont non seulement les pertes en éléments nutritifs des sols, mais également le transport vers les cours d'eau des polluants fixés sur les particules solides (Robert, 1996).

II.2.1.1. Altération de la roche mère

Selon Brahic et al. (1999) une roche mère est toute roche affleurant à la surface de la terre, qu'elle soit d'origine magmatique, métamorphique ou sédimentaire, et soumise à des conditions physico-chimiques différentes de son milieu de formation conduisant à sa transformation. Naturellement chacune de ces roches contient une certaine concentration d'éléments traces liée aux conditions qui régnaient lors de sa formation (Tableau 2). Parmi les roches magmatiques, les plus basiques contiennent davantage d'éléments traces que celles qui sont acides et riches en silice, alors que dans les roches sédimentaires, la teneur en éléments traces est d'autant plus importante que la roche a une composition plus argileuse ou schisteuse (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Tableau 2 : Teneurs moyennes ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en éléments traces de différentes roches de la croûte terrestre (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Eléments (mg/kg)	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	Roches basiques	Roches intermédiaires	Roches acides	Roches sédimentaires argileuses et sableuses	Grès	Carbonates
Cd	0,13-0,22	0,13	0,09-0,20	0,22-0,30	0,05	0,035
Co	35-50	1,0	1-7	11-20	0,3-10	0,1-3,0
Cr	170-200	15-50	4-25	60-100	20-40	5-16
Cu	60-120	15-80	10-30	40	5-30	2-10
Hg	0,10	0,09	0,08	0,18-0,40	0,04-0,10	0,04-0,05
Mn	1200-2000	500-1200	350-600	500-850	100-500	200-1000
Mo	1,0-1,5	0,6-1,0	1-2	0,7-2,6	0,2-0,8	0,16-0,40
Ni	130-160	5-55	5-15	50-70	5-20	7-20
Pb	3-8	12-15	15-24	18-25	5-10	3-10
V	200-250	30-100	40-90	100-130	10-60	10-45
Zn	80-120	40-100	40-60	80-120	15-30	10-25

Sous l'action des processus d'altération, les composantes chimiques de ces roches mères vont être libérées, principalement au niveau des sols. Ces processus de désagrégation s'opèrent de deux manières distinctes : altération chimique et altération mécanique (Campy et Macaire, 2003).

L'altération mécanique ou physique se produit généralement sous l'action d'agents naturels tels que les grands écarts de température qui sont responsables de la dilatation et de la contraction des roches. Les instabilités de pente, en d'autre terme l'action de la gravité, peuvent également être l'une des causes de l'altération mécanique. A ces actions, il faut

ajouter celles de la transformation de l'eau liquide accompagnée d'une variation de volume et de l'élévation de la pression sur la roche. L'action des masses de glacier et les transformations minéralogiques conduisent aussi à une augmentation de volume (Brahic et al., 1999).

Tous ces mécanismes vont contribuer à fragmenter la roche initiale dont les effets seront d'autant plus importants que la roche initiale présentera des hétérogénéités tels que les failles, les fractures, les schistosités, les porosités, les plans de stratification etc.

La résultante de ce processus est l'apparition de particules de plus en plus petites, mobiles et vulnérables à l'altération chimique.

L'altération chimique s'opère par le biais de réactions chimiques où intervient majoritairement l'eau, responsable en grande partie de la libération des éléments traces (Duchaufour, 1983 ; Nahon, 1991).

Outre ces réactions, il existe aussi l'action des substances organiques issues de la décomposition de la litière végétale couvrant la surface du sol, qui peut acidifier les eaux et agir sur la décomposition des roches (Duchaufour, 2000).

II.2.1.2. Activités agricoles

L'agriculture moderne représente une importante source de pollution de l'espace rural mais aussi des milieux intégrés par l'homme. L'usage massif des fertilisants, le recours systématique aux pesticides a permis une augmentation considérable des rendements agricoles. Ils sont malheureusement accompagnés d'une pollution accrue des terres cultivées puis des eaux continentales par divers contaminants minéraux ou organiques.

1- les matières fertilisantes, utilisées en agriculture, pour favoriser la croissance, le rendement et la qualité des plantes, renferment souvent des quantités plus ou moins importantes d'éléments traces. Ces fertilisants regroupent les engrais, les amendements et les supports de culture.

Les amendements les plus répandus sont à base de carbonate de calcium et sont utilisés pour lutter contre l'acidité naturelle et anthropique des sols. Et pourtant dans les carbonates on peut trouver d'assez fortes quantités de Sr, Ba, Mn, Cu, F, Fe, Pb et Zn, Cr, As et Cd, (Senesi et al., 1999). Une application au sol de 4,5 tonnes métrique/ha de fertilisants carbonatés (un mélange de calcite et de dolomite) occasionnerait des teneurs de 140g/ha de Zn et 12g/ha de Cu (Adriano, 1986). On peut également citer les scories de déphosphorisation, utilisées dans les sols comme source de phosphore et de calcium, qui contiennent des quantités importantes de Ni, Cr et du vanadium (Robert, 1996).

Les engrais commerciaux, issus de fabriques ou de mines, contiennent également des teneurs en éléments traces souvent supérieures à celles des sols (Tableau 3). De tous ces engrais artificiels, ce sont les engrais phosphatés qui apportent le plus d'éléments traces aux sols. L'élément le plus préoccupant est le cadmium car la quantité de cet élément apportée par les fertilisants affecte de manière significative la composition des sols qui sont naturellement moins concentré en Cd. D'après Avril (1992), une fertilisation phosphatée d'environ 50 kg/ha entraîne un apport de près de 70 mg/kg de cadmium dans l'environnement.

Tableau 3 : Gammes des teneurs en élément traces (mg/kg) dans les sols pour 1 tonne métrique de différents fertilisants et les gammes naturelles dans les sols (Senesi et al., 1999). P.E. = Principal élément

Fertilisants	P.E	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Sulfate d'ammonium	N	4.2-29	0.08-4.80	7.7-12.0	1.0-4.4	<1.1	25.0-32.0	2.4-13.6	1-6
Nitrate d'ammonium	N	2.7-119.7	0.08-8.50	5.4-11.5	1.0-4.2	3	7.0-34.2	1.9-27.8	3-7
Nitrate de calcium	N	2.2-10.1	0.05-2.80	8.6-12.8	15.4 -19.2	5-15	26.0- 27.5	2.4-8.0	2-42
Urée	N	5.6-33.4	0.22-3.20	1.0-1.4	8.0-16	<1.1	7.2-10.2	5.5-48.7	<1.1
Cyanamide de calcium	N	2.2	0.03	22.0	23.0	14	48.8	5.9	4
Superphosphate	P	2.4-28.5	0.10-2.20	8.8-21.0	39.6 -134.0	20-135	19.2-38.2	3.1-17.4	55-235
Superphosphate triple	P	321.5	3.25	16.7	190.0	138	44.2	13.9	138
Sulfate de potassium	K	2.4-8	0.06-3.80	5.8-7.0	2.0-2.8	1-2	11.0-16.0	1.4-17.4	2-6
Composés NP	N,P	3.3-126.9	0.06-9.30	10-17.0	31.8-110.6	11-22	27.0-36.2	0.0-9.9	16-122
Composés NPK	N,P,K	3.0-282.4	0.04-7.80	10-15.7	27.0-178	4-23	9.7-43.5	0.0-24.4	19-78
<i>Teneurs naturelles dans les sols</i>		<i>1.0-50.0</i>	<i>0.01-0.70</i>	<i>1.0-40.0</i>	<i>5-1000</i>	<i>2-100</i>	<i>5-500</i>	<i>2.0-200</i>	<i>10-300</i>

Les déchets organiques d'origine agricole et urbaine peuvent également participer à la pollution diffuse des éléments traces dans le sol. En effet selon Godin (1983), les lisiers, les composts et les boues de stations d'épuration issus soit de l'élevage « hors sol », soit des déchets urbains, participent à hauteur de 40% à la pollution des sols de France. De même l'utilisation d'amendements organiques traditionnels comme fumier de ferme ou les lisiers, va participer à l'accroissement de la teneur en éléments traces des sols (Gomez et al., 1992). Anderson et Nilsson (1972) montrent qu'après traitement par les boues de stations d'épuration, les sols peuvent présenter des teneurs en Zn et en Pb pouvant varier respectivement de 97,9 mg/g à 368,8 mg/g et de 25,7 mg/g à 43,9 mg/g.

2- Les pesticides sont, dans le domaine agricole, des substances ou préparations utilisées pour lutter contre les plantes et animaux nuisibles aux cultures. On distingue les acaricides algicides (contre les algues), les bactéricides (contre les bactéries), les fongicides (contre les champignons), les herbicides (contre les mauvaises herbes), les insecticides (contre les insectes), les nématocides (contre les nématodes) et les rodenticides (contre les rongeurs). Alors que les fertilisants sont utilisés uniquement pour augmenter les rendements, les pesticides servent à la fois à leur apporter une certaine conservation et à améliorer le rendement. A côté des propriétés requises, les pesticides peuvent aussi avoir des propriétés indésirables telles que l'apport de pollutions dans l'environnement. C'est le cas des vergers et surtout des sols de vigne pour lesquels les traitements phytosanitaires sont développés dans l'Union Européenne, et plus particulièrement en France (en raison de la présence de grandes surfaces viticoles). En effet pour lutter contre le développement d'une maladie fongique appelée "mildiou", les vignobles sont traités à la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre et chaux) avec pour conséquence l'enrichissement notable en cuivre des sols (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Selon Robert et Juste (1997), les composés à base d'arsenic (principalement l'arséniate de plomb) longtemps utilisés pour contrôler les parasites des vergers et des vignes sont à l'origine de teneurs élevées en ces éléments traces dans les sols. Par exemple, une simple application de l'arséniate de plomb peut conduire à des concentrations de 2,3 kg/ha de Pb et 0,5 kg/ha de As (Franck et al., 1976). De même les sels de mercure et les organo-mercuriques employés, autrefois, comme fongicide, peuvent donner lieu à une élévation significative de la teneur en mercure total du sol (Purves, 1977).

II.2.1.3. Dépôts atmosphériques

a. Activités industrielles

Selon les travaux de plusieurs auteurs (Culbard et al., 1988; Nriagu et Pacyna, 1988; Molnar et al., 1995 ; Schuhmacher et al., 1997; Hashisho et El-Fadel, 2004), les principales activités industrielles responsables de l'augmentation des teneurs en PHE de l'atmosphère sont : les industries métallurgiques, les incinérateurs, les industries du ciment, l'extraction et la combustion des combustibles fossiles. Pour certains éléments toxiques tels que Pb, Cd, Cu, Cr, Co et Zn, depuis quelques années les émissions anthropogéniques prédominent largement sur celles d'origine naturelle, avec des facteurs d'interférence atmosphérique (rapport entre les émissions anthropiques et les apports naturels) assez importants (Tableau 4).

Tableau 4 : Emissions naturelles et anthropogéniques de quelques éléments traces dans l'atmosphère et leur facteur d'interférence atmosphérique (Bliefert et Perraud, 2001).

Eléments	Emissions (1) naturelles (en 10 ² t/a)	Emissions (2) anthropogéniques (en 10 ² t/a)	Facteur d'interférence Atmosphérique (2)/(1)
Co	70	44	0,63
Cr	584	940	1,61
Cu	193	2 630	13,63
Cd	2,9	55	18,97
Zn	358	8 400	23,46
Pb	58,7	20 300	345,87

La quantité et la nature des polluants émis dans l'atmosphère varient d'une industrie à une autre :

- *Les processus métallurgiques industriels*, par exemple, sont responsables des plus grandes émissions d'éléments comme Cd, Cu, Ni et Zn. Parmi eux, l'industrie sidérurgique est un grand émetteur d'élément tel que Zn. Dans certains pays industrialisés, tel qu'en Belgique (la Wallonie), elle participe à hauteur de près de 93% des émissions en zinc dans la région (Tableau 5).

Tableau 5 : Estimation de la quantité de composés organiques persistants et de métaux lourds rejetée dans l'atmosphère par la sidérurgie au cours de l'année 1990 en Wallonie, Belgique (source Institut Wallon a.s.b.l., 1993).

Matière	Quantité émise par la sidérurgie (kg)	Quantité totale émise en Région Wallon (kg)	% imputable aux activités sidérurgiques
Composés organiques persistants			
Pentachlorophénol	5	3.248	0,15
Hexachlorobenzène	17	266	6
Dioxines	33,768	79,588	42
Métaux lourds			
Arsenic	1.179	1.810	65
Cadmium	1.743	11.305	15
Chrome	4.568	8.068	57
Cuivre	2.733	14.363	19
Mercure	1.053	4.077	26
Nickel	10.109	41.428	24
Plomb	132.252	317.559	42
Zinc	245.190	264.416	93

Ces polluants sont issus des poussières liées à la fusion de l'alliage, au décochage et à la finition des pièces coulées, ainsi qu'à la fabrication des moules et au recyclage des sables de

fonderie. A cela, il faut ajouter les poussières métalliques produites lors de la vidange du réacteur de fusion.

- *L'industrie chimique*, comparativement à l'industrie métallurgique, émet peu d'éléments traces dans l'atmosphère. Les principaux éléments émis sont le cadmium lors de la fabrication d'engrais, le mercure par l'industrie des alcalis chlorés et le zinc produit par l'industrie des pneus d'automobiles (Degrez, 2003).

- *Les cimenteries* sont considérées comme des émetteurs importants de poussières. La mise en œuvre de grandes quantités de matières premières et de combustibles qui sont extraits, transportés, broyés, moulus, séchés, constitue des sources potentielles d'émission de poussières. Les poussières émises contiennent des métaux comme le plomb, le cadmium, le chrome, le cobalt, etc..., dont la concentration dépend de leur teneur dans les matières premières et dans les combustibles (Sprung et Rechenberg, 1994). Il convient de distinguer les poussières fines émises à la cheminée du four qui se dispersent dans l'air comme des gaz et les poussières plus grossières qui retombent rapidement aux environs de l'exploitation.

- *L'extraction et la combustion des produits pétroliers* s'accompagnent d'innombrables pollutions. Parmi celles-ci, on peut citer la libération dans l'atmosphère de divers polluants tel Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn et V, ainsi qu'une large contribution pour Cr, As, Cu, Mn, et Zn (Allen et al., 2001).

- *Les activités minières* peuvent causer, selon les cas et la situation géographique, des dégâts importants à l'environnement et libérer des quantités importantes de métaux. Les sources de contamination les plus importantes dans une activité minière sont les résidus de traitement, fins et riches en métaux (Brunel, 2005).

- Le plomb tétraéthyle, longtemps utilisé dans les *moteurs à essence* comme antidétonant, a été pendant plusieurs années la principale source de pollution en plomb dans l'environnement (Boutron, 1988, Monna et al., 1997 ; Hernandez et al., 2003). L'élimination progressive récente de l'essence plombée du marché a réduit considérablement l'émission de plomb d'origine automobile, cependant les nouvelles méthodes utilisées telles que les convertisseurs catalytiques, ont engendré d'autres émissions considérables d'éléments traces (Huang et al., 1994): notamment Zn, Br et Sb.

- *Les incinérateurs* ont pour vocation première la combustion de déchets solides domestiques ou non. Cependant, au-delà de cette fonction, ces activités peuvent engendrer la production de gaz, de chaleur et surtout de résidus solides (Viala et Botta, 2005). Une estimation issue des travaux de Brunner et al. (2003), indique que les cendres volantes et les résidus d'épuration

des fumées des incinérateurs contiendraient (en % des intrants) 40% de Zn, 85 à 88% de Cd, 95% de mercure et 30% de plomb. En Hongrie, les travaux de Molnar et al. (1995) ont permis de montrer que les incinérateurs font partie des plus grands émetteurs de Zn et de Cd dans le système industriel (Figure 2).

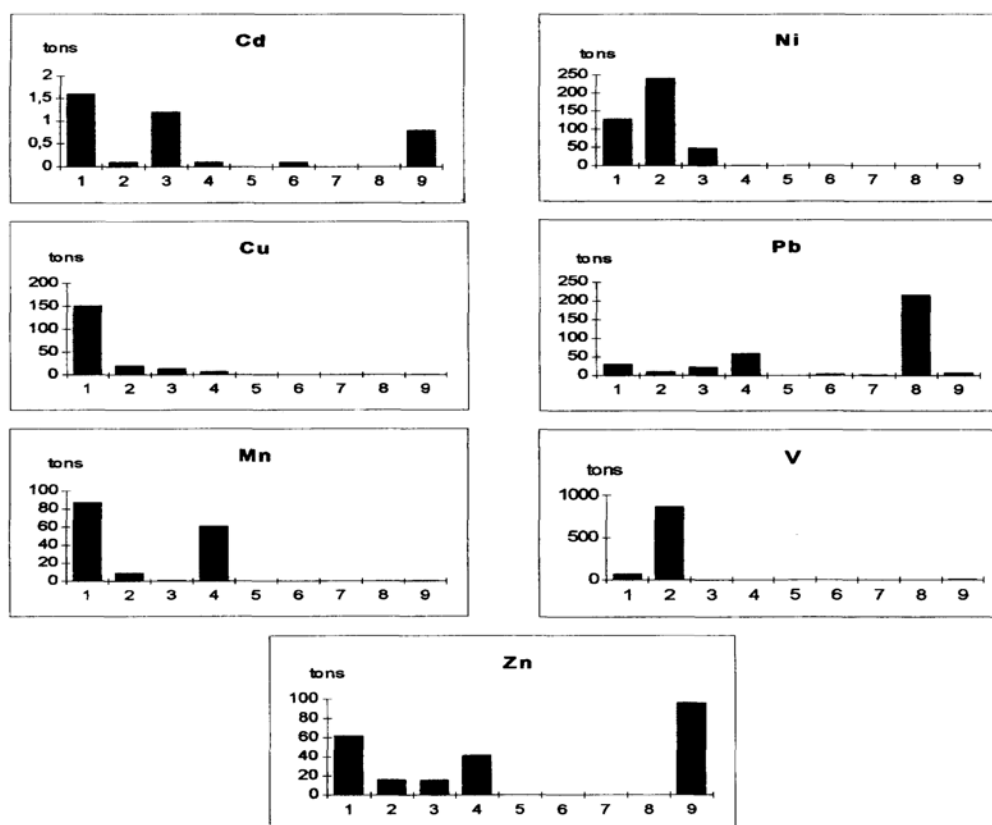


Figure 2: Quantité d'éléments traces (tonne/an) émis par différents secteurs industriels (1 à 9) en Hongrie (Molnar et al., 1995). 1- Combustion de charbon ; 2- Combustion de pétrole ; 3- Production de métal non ferreux ; 4- Production de fer et d'acier ; 5- Production de fertilisant phosphaté ; 6- Production de ciment ; 7- Combustion de bois ; 8- Combustion d'essence plombée ; 9- Incinération des déchets.

- Par ailleurs d'autres sources liées au développement de *l'énergie nucléaire* viennent s'ajouter à cette liste de rejets atmosphériques en éléments traces. Ces rejets proviennent des réacteurs nucléaires, mais surtout des usines de retraitement des combustibles irradiés indispensables à tout développement de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Des incidents ou accidents de type « Tchernobyl » (1986) peuvent conduire à des pollutions sur de grandes distances pour tous les milieux de vie (la flore et la faune) et des répercussions sur l'homme. Il y a aussi le problème des déchets radioactifs (^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{137}Cs , etc.), dont la manipulation et la gestion présente des risques potentiels de pollution.

b. Eruptions volcaniques

Les activités volcaniques ont pour caractéristiques principales l'injection de gaz et de cendres volcaniques, de compositions diverses, dans la stratosphère et à la surface de la terre (Hansen et al., 1992; Valero et Pilewskie, 1992; Minnis et al., 1993; Blumthaler et Ambach, 1994 ; Brahic et al., 1999). Ces rejets, qui se perpétuent depuis des siècles, ont certainement une influence, non négligeable, dans les teneurs en éléments traces dans l'atmosphère et à la surface du globe (Lantzy et Mackenzie, 1979; Nriagu, 1989 ; Hinkley et al., 1994). Parmi les éléments traces émis par les volcans, Zn et Cu sont les plus abondants (Figure 3).

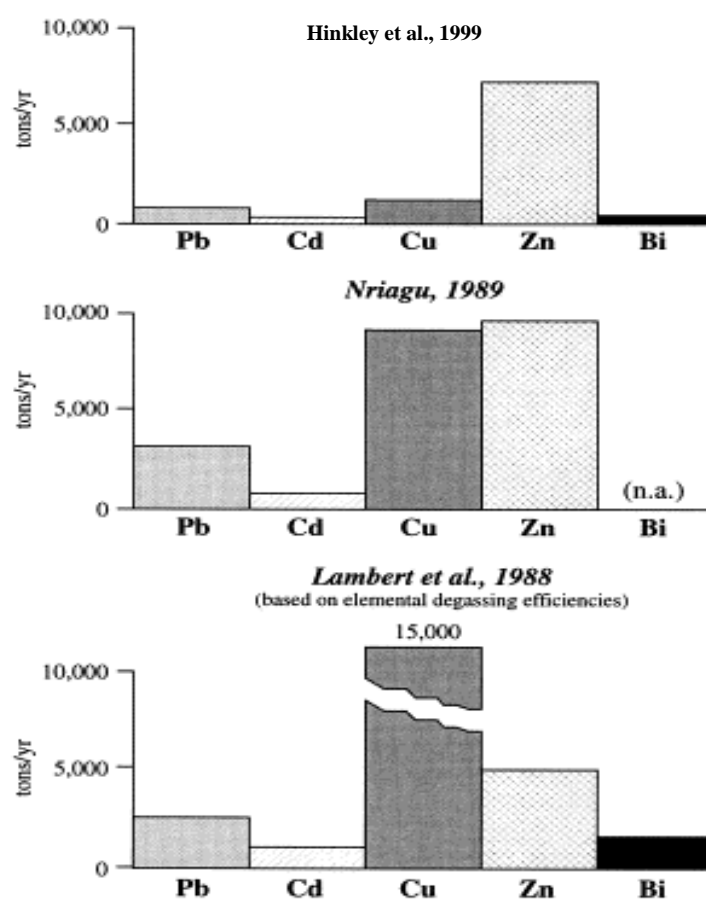


Figure 3 : Estimation annuelle des émissions atmosphériques d'éléments traces par l'activité volcanique des volcans au niveau mondial (Hinkley et al., 1999).

c. Action éolienne

C'est la résultante de l'action du vent qui crée au passage, à la surface du sol et des océans, des turbulences avec entraînement vertical de particules. Elle assure la dilution ou le transfert

des polluants, souvent associés aux particules fines, dans l'atmosphère et aussi sur des milliers de kilomètres, conduisant ainsi à des pollutions transfrontières. Le vent contribue chaque année, de cette façon, au soulèvement d'environ 1 milliards de tonnes de poussières dans les régions arides (Kandel et Fouquart, 2001). Le vent est responsable de plus de 50% des émissions naturelles de Cr, Mn, V et de plus de 20% de mobilisation de Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Pb et Sb dans l'atmosphère (Pacyna, 1998).

Les aérosols de sel de mer produits par l'action des embruns et des vagues peuvent contribuer à hauteur de 10% des émissions totales d'éléments traces, alors que les éléments contenus dans les aérosols biologiques sont importants dans des régions couvertes de forêts (Allen et al., 2001).

II.2.2. Apports ponctuels

L'eau joue de multiples rôles dans le monde industriel. On l'utilise souvent pour l'extraction et le transport des matières premières. Elle intervient directement dans les procédés de fabrication, comme solvant ou milieu réactionnel. Elle peut aussi servir dans divers circuits de refroidissement, ainsi que pour le dépoussiérage des différents gaz. Dans l'industrie du ciment l'eau est utilisée pour la mise en suspension des matières premières. Enfin elle sert surtout à l'évacuation des déchets industriels. A titre d'exemple on estime qu'au Etats-Unis, 90% des eaux fluviales servent à transporter des déchets vers l'océan (Ramade, 2001). A chacune de ces étapes industrielles, des teneurs plus ou moins élevées en éléments traces peuvent se retrouver dans le système aquatique.

En plus de ces activités industrielles, on peut aussi évoquer les pollutions dues aux accidents de transports maritimes, des fuites de puits "off shore " ou d'actes délibérés provenant de vidanges « sauvages » et autres usages dispersifs des hydrocarbures : cas de l'affaire du navire Néerlandais Probo-Koala, qui a déversé en Août 2006 en Côte d'Ivoire environ 581 tonnes de déchets toxiques composés de pétrole, de sulfure d'hydrogène, de phénols, de soude caustique et de composés organiques sulfurés. Ce mélange, répandus dans la nature, à différents endroits d'Abidjan, a causé l'intoxication de près de 10 000 personnes dont une dizaine a trouvé la mort.

Enfin les rejets domestiques, principalement sous forme de résidus liquides, sont véhiculés généralement, par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration avec pour composantes : les germes fécaux, les détergents, des sels minéraux et de fortes teneurs en matières organiques. Ces déchets peuvent contenir des éléments traces dont les teneurs varient

selon les lieux et la saison. Aussi, le ruissellement de l'eau sur les toits, les chaussées, les canalisations, les surfaces des secteurs urbanisés, des secteurs industriels etc... contribue plus ou moins à augmenter la concentration des éléments traces dans les cours d'eau. D'autres facteurs socio-professionnels de pollution tels que les déchets médicaux fréquemment retrouvés dans les décharges publiques concourent à alimenter l'environnement en éléments traces.

II.3. Utilité des éléments traces dans les milieux agricoles

Certains éléments traces (les oligoéléments) font partie des substances nutritives dont les plantes et les animaux ont besoin pour leur développement. Ces oligoéléments présentent des utilités différentes selon qu'on s'adresse au règne animal ou au règne végétal (Juste, 1994). Pour le règne animal les éléments comme Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, As, Cr, Se et V sont essentiels au bon déroulement de leur processus biologique, alors qu'au niveau végétal seuls sont indispensables B, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Ni et Zn. Le zinc et le cuivre, par exemple sont souvent ajoutés à la ration alimentaire des animaux, surtout des porcs (Baize, 1997). Le zinc semble être un élément très facilement assimilable par de nombreuses espèces végétales. Un apport de $410\text{g.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ de zinc pour une culture entraîne un rendement de 18T MS/ha (Juste et al., 1995).

Selon Bliefert et Perraud (2001), le comportement de ces oligoéléments, au sein de l'organisme humain est souvent délicat. En effet leur action sur la croissance, la production de la biomasse, et l'activité biologique est positive, seulement s'il se trouve à une concentration ni trop élevée ni trop faible, donc « optimale », et ceci à l'endroit approprié au sein de l'organisme.

- (i) Si un organisme contient une concentration d'un oligoélément en dessous de la valeur nécessaire, une fonction, telle que le processus métabolique, peut être inhibée. De plus, des symptômes peuvent apparaître par manque d'éléments essentiels.
- (ii) Si un élément se trouve en concentration trop élevée, selon l'organisme considéré, il peut avoir un effet toxique.

Un équilibre doit donc être trouvé entre excès et défaut de ces éléments dans l'organisme humain. Dans l'organisme, certains de ces éléments sont des biocatalyseurs du métabolisme et se rencontrent généralement au niveau des protéines. Le chrome est un oligoélément essentiel qui intervient dans l'organisme comme facteur de tolérance du glucose. Le cobalt possède certains composés minéraux qui jouent le rôle de catalyseur. Il fait également partie des

constituants de la vitamine B₁₂ ou Cyanocobalamine. Le cuivre et le nickel sont deux oligoéléments indispensables au bon fonctionnement de divers systèmes enzymatiques. Le zinc entre dans la composition de nombreuses métallo-enzymes. Au niveau sanguin, le zinc se retrouve à 85% environ dans les globules rouges ; sa liaison aux protéines plasmatiques se fait majoritairement avec la sérum-albumine. Il se distribue surtout dans le foie, le rein, les muscles, les os, la prostate et la rétine (Bliefert et Perraud, 2001).

Outre cette fonction biologique, certains éléments sont également utilisés dans des composés pour le traitement chimiques des plantes contre certains agresseurs. Le cuivre, sous forme de sulfate (bouillie bordelaise), est utilisé en agriculture pour le traitement des fongiques des vignes et vergers (Coppenet, 1974 ; Coppenet et al., 1993). Le plomb est également utilisé dans certains pesticides tels que les arsénates pour le traitement des vergers, vignes et horticulture (Baize, 1997). Le cadmium est utile pour la fabrication des engrais phosphatés qui concourent à augmenter le rendement des parcelles de cultures (Avril, 1992). On pourrait enfin ajouter le cas des éléments traces qui entrent dans la fabrication des engins agricoles.

II.4. Impact des PHE sur les écosystèmes aquatiques

Contrairement aux polluants organiques, les éléments traces métalliques ne peuvent pas être dégradés biologiquement et chimiquement. Une des conséquences les plus sérieuses de la persistance des métaux est leur accumulation dans les chaînes alimentaires. Au bout de ces chaînes, les éléments traces peuvent atteindre des concentrations 10 fois supérieures à celles trouvées dans l'eau (Bliefert et Perraud, 2001).

Ces éléments et leurs composées sont souvent transportés sur de grandes distances par l'eau avec ou sans modification chimique. Les réactions de transformation conduisent généralement à des composés plus toxiques que l'élément d'origine (par exemple, la méthylation du mercure). En revanche, l'immobilisation des éléments traces (par exemple, la précipitation de PbSO₄) par les particules diminue leur disponibilité pour les organismes aquatiques (Brown et al., 1999).

La dissémination des polluants au sein des écosystèmes aquatiques n'épargne aucun biotope (Bounias, 1999) : les planctons, les microinvertébrés, les invertébrés aquatiques, les poissons, les cétacés et mammifères aquatiques. Ces organismes, présents dans l'eau, sont particulièrement sensibles aux effets des métaux lourds (Bliefert et Perraud, 2001).

Le cuivre, par exemple, provoque l'altération des branchies de poissons et retarde leur ponte ; il rentre dans la composition des pigments respiratoires des mollusques et provoque le

verdissement des huîtres (Gaujous, 1995). Des études effectuées chez les mollusques ont montré que le cuivre interagit avec la conduction neuronale, de manière polyphasique (Kiss et al., 1991). Aussi, des taux de natalité très faible chez certains mammifères marins (espèce en voie de disparition et protégé en Californie) sont probablement liés au taux de cuivre et de mercure trouvé dans ces animaux (Sydeman et Jarman, 1998).

La toxicité du cadmium se manifeste par une inhibition de la synthèse protéique observable dans les branchies des mollusques (Veldhuisen-Tsoerkan et al., 1990). Une étude réalisée chez le calmar a montré que le cadmium se fixe sur certains canaux calciques dont il accroît la perméabilité, tout en obstruant temporairement le passage des ions Ca^{2+} .

Récemment les travaux de Kertész et al. (2005) ont montré qu'un taux élevé en plomb et en cuivre des milieux aquatiques peut engendrer une forte mortalité et le développement de certaines anomalies chez les œufs de certains oiseaux aquatiques.

Les éléments traces peuvent aussi altérer les enzymes ou le métabolisme cellulaire des végétaux avec des dégâts plus importants lorsqu'ils pénètrent dans les cellules (Hernandez, 2003). La germination des plantules de chênes est altérée par des concentrations de cuivre, de plomb et de zinc de 160, 200 et 380 mg/g, respectivement (Bell et al., 1991). Chez certaines espèces, le cadmium s'accumule davantage dans les racines, dont l'exposition à des concentrations de 1 μM affecte la photosynthèse (Godbold et al., 1991). Le molybdène affaiblit également l'équipement chlorophyllien et la translocation d'autres métaux (fer, cuivre) vers la seconde feuille chez les plantules de concombres (Burzynski et al., 1989). La pénétration de zinc, de nickel, de cobalt, de cadmium, de cuivre et de plomb (dans l'ordre croissant) dans les cellules des végétaux supérieurs et d'algues photosynthétiques se traduit par leur fixation sur les radicaux thiols, et par le blocage direct, ou par substitution à des métaux co-facteurs (magnésium), de structures enzymatiques telles que la ribulose bis-phosphate carboxylase (Van Asshe et al., 1990). Pour des teneurs de 2,5 mg/l dans les végétaux, le nickel provoque des dégâts dans la structure lipidique des membranes (Slivinskaya, 1991), et provoque une perte de récolte pour des concentrations comprises entre 1 et 2 mg/l (Gerzaberk et al., 1990). Le plomb, sous sa forme PbCl_2 , peut inhiber la croissance racinaire des légumineuses pour des teneurs de 0,01 Mm (Wosny et al., 1991).

II.5. Propriétés des éléments traces sélectionnés

II.5.1. Chrome

Le nom « chrome » vient du mot grec « chroma » qui signifie « couleur » et se rapporte aux nombreux composés colorés qui composent le chrome (Sueker, 2005). C'est le 24^{ème} élément dans le tableau périodique de Mendeleïev et se situe entre le vanadium et le manganèse. Il a un poids atomique de 51,9961, une densité de 7,14, un point de fusion élevé de 1900°C, une dilatation thermique modérée et une structure cristalline cubique stable.

En terme d'abondance, le chrome est le septième élément sur la terre et le 21^{ème} dans la croûte terrestre avec une concentration avoisinant les 100 ppm (Barnhart, 1997). Au niveau mondial, 80% du chrome extrait est utilisé dans les applications métallurgiques, parmi lesquelles une grande partie se retrouve dans la fabrication de l'acier inoxydable. Environ 15% est employé dans la fabrication des produits chimiques et le reste est utilisé dans les applications réfractaires (Barnhart, 1997). Le chrome est considéré par l'Agence de Protection de l'Environnement des USA (USEPA), comme l'un des 129 polluants prioritaires (Keith et Telliard, 1979). Dans les environnements, le chrome se rencontre sous plusieurs états d'oxydation, allant du Cr^{2+} au Cr^{6+} , avec une prédominance pour les formes trivalente (Cr^{3+}) et hexavalente (Cr^{6+}). Le chrome trivalent existe dans les milieux aqueux naturels sous différentes formes : complexes, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+$, et même adsorbé sur des matières colloïdales. La forme hexavalente est généralement rencontrée dans la nature sous des formes CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dont la présence dépend du pH (Gómez et Callao, 2006). Le Cr(III) et le Cr(VI) diffèrent en termes de mobilité et de toxicité (Panda et Parta, 1997). Sous des conditions environnementales typiques de pH et de potentiel d'oxydo-réduction, le chrome trivalent est beaucoup plus stable que les autres formes. Cette forme présente une faible solubilité et une faible réactivité. Il est par conséquent moins mobile et moins toxique pour les organismes vivants (Barnhart, 1997). Les composés hexavalent sont 100 fois plus toxiques que les composés trivalents, en raison de leur grand potentiel d'oxydation et de la facilité avec laquelle ils pénètrent la membrane biologique (Gómez et Callao, 2006). La mobilité du Cr(III), en milieu aqueux légèrement acide à basique, est limitée à cause de la faible solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3(\text{s})$ (Rai et al., 1987 ; Sass et Rai, 1987). En revanche, la mobilité du Cr(VI) est guidée par les réactions d'adsorption et de précipitation. De nombreux réducteurs, tels que le fer ferreux et les matériels organiques peuvent réduire le chrome hexavalent en chrome trivalent. Pour ce qui est de l'oxydation du Cr(III), seuls les oxydes de

manganèse et l'oxygène dissous interviennent au cours de ce processus (Eary et Rai, 1987 ; Baize, 1997 ; Apte et al., 2005).

II.5.2. Cuivre

Dans la lithosphère, le cuivre est le 26^{ème} élément en abondance après le Zn avec une teneur moyenne comprise entre 45 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 70 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Alloway, 1995). Dans les roches, le cuivre a une affinité particulière pour les sulfures où il accompagne souvent le fer et est faiblement concentré dans les roches granitiques (Baize, 1997). Ses teneurs sont par contre élevées dans les roches sédimentaires telles que les schistes et les argiles.

Le cuivre est le troisième métal le plus utilisé au monde (Fjällborg et Dave, 2003). C'est un contaminant qui accompagne notamment le zinc, le plomb et le cadmium dans les activités métallurgiques des métaux non ferreux. C'est un élément essentiel pour plusieurs organismes, cependant il peut avoir des effets toxiques dans certaines conditions. Le cuivre est un élément ubiquiste, présent dans les compartiments du système aquatique. La concentration limite de cuivre dans l'eau de boisson est de 2 mg.l^{-1} et de 2500 mg.l^{-1} dans les sols (Boulanger et Nikolaidis, 2003). La teneur limite pour un nombre d'organismes aquatiques est très basse et de l'ordre de 5 ppm. Il se présente dans ces milieux sous différentes formes chimiques : les ions libres, les formes hydratées, les sels inorganiques et les cuivre organiquement liés (Jones et Bolam, 2007). Parmi celles-ci, les ions libres (Cu^+ et Cu^{2+}) sont les formes les plus toxiques. Les formes absorbées et organiquement complexées ne représentent pas vraiment de menace toxique pour l'écosystème (Kokkinaki et al., 2007). Les formes Cu^{2+} existent en très faible concentration dans les solutions du fait de leur grande capacité à être complexé par la matière organique (Coale et Bruland, 1990). Le devenir du cuivre dans les milieux aquatiques dépend des paramètres tels que le pH, l'oxydo-réduction, la capacité d'échange cationique (CEC), la matière organique, la quantité d'oxyde-hydroxyde de fer et d'aluminosilicates. Généralement le cuivre est reconnu comme peu mobile dans la nature sauf dans des conditions extrêmes d'acidité ou de gleyification (Baize, 1997). La solubilité du cuivre est effective à pH avoisinant 5,5 (Martinez et Motto, 2000).

II.5.3. Arsenic

Avec une concentration moyenne de 1.8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, l'arsenic est le 51^{ème} élément dans la croûte terrestre en terme d'abondance. Ce métalloïde a un poids atomique de 74,96 et se volatilise sans fondre sous la pression atmosphérique (Copaux et Perpérot, 1925). L'arsenic se trouve

naturellement dans la biosphère, généralement sous forme de sulfures (blendes, pyrites ou galènes). L'arsenic apparaît dans l'environnement sous 5 états d'oxydation (5+, 3+, 0, 1- et 2-) parmi lesquels les formes oxydées (As^{3+} et As^{5+}) sont relativement plus toxiques que les autres (Brown et al., 1999). Les formes trivalentes et pentavalentes constituent des espèces anioniques en solution aqueuse au niveau de laquelle elles peuvent être adsorbées par les surfaces minérales ou précipiter. La forme pentavalente s'adsorbe plus fortement sur les surfaces minérales que la forme trivalente ; il est ainsi moins mobile et moins toxique que l'arsenic trivalent (Frost et Griffin, 1977 ; Korte et Fernando, 1991).

Du fait de l'accumulation de l'arsenic dans l'organisme, de sa toxicité à faible dose et de son éventuelle action cancérogène, les teneurs limites sont basses : l'OMS les fixe à 0,01 mg/l pour l'eau destinée à la consommation humaine, alors que l'union européenne et la réglementation française indiquent une valeur limite de 0,05 mg/l (Rodier et al., 1996). Pour ce qui est de la vie aquatique, des teneurs supérieures à 2 mg/l peuvent déclencher des phénomènes de toxicité chez certaines espèces de poisson.

II.5.4. Cobalt

Le cobalt est un élément métallique de poids atomique 58,97 et de numéro atomique 27. Il est le 30^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il est présent en grandes quantités dans les roches basiques ou ultrabasiques (100 à 200 µg/g) mais sa concentration ne dépasserait pas 20 µg/g dans les roches acides et sédimentaires (Juste et al., 1995). Les teneurs dans les eaux naturelles sont très faibles voir nulles, généralement inférieures à 10 µg/l (Rodier et al., 1996). Dans l'environnement, le cobalt se trouve sous forme Co^{2+} ou Co^{3+} ; l'état divalent est relativement plus stable que le cobalt trivalent. Sous ces états, il est fortement complexé par les oxydes de fer et de manganèse, en plus des argiles et des matières organiques (Baize, 1997). Du fait des processus d'adsorption, le cobalt semble ne pas migrer sous la forme soluble. En revanche, les chélates organiques de cobalt seraient très mobiles dans les sols et le Co ainsi lié est facilement disponible pour les plantes (Juste et al., 1995).

II.5.5. Cadmium

Le cadmium est un élément ductile, malléable et très fusible (point de fusion à 320°) ; il possède un poids atomique de 112,40 et cristallise sous une forme hexagonale. Dans la nature, le cadmium est généralement associé au zinc. Cependant il est beaucoup moins altérable, plus réductible et plus volatil que le zinc (Copaux et Perpérot, 1925). D'une façon générale, les

phases dissoutes et les sédiments contiennent une très faible concentration de cadmium et pourtant cet élément trace est un des plus redoutés car très toxique. Présent dans toutes les roches, le cadmium est plus abondant dans les roches sédimentaires que dans les roches magmatiques, et présente une concentration plus élevée dans les sédiments riches en carbone, sulfures et phosphates (Baize, 1997). Selon Brummer et al. (1988), les concentrations du Cd dans l'environnement sont probablement contrôlées par les réactions d'adsorption/désorption à la surface des matériaux colloïdaux. A titre d'exemple l'adsorption de Cd par les hydroxydes/oxydes de fer, -une composante majeure des matériaux colloïdaux-, est un facteur important dans son transport et son devenir dans la nature (Wang et Xing, 2004). Plusieurs études ont montré que l'adsorption de Cd par la goethite augmente avec la présence du phosphate (Matusik et al., 2007 ; Collins et al., 1999). Selon Collins et al. (1999), cette augmentation est seulement due à une interaction électrostatique. Cependant les travaux de Wang et Xing (2004) ont montré que le cadmium et le phosphate ont des effets mutuels sur leur cinétique de sorption respective. En plus de l'action des complexants sur la mobilité de Cd, les paramètres tels que le pH jouent également un rôle non négligeable. En effet Matusik et al. (2007), en utilisant différentes sortes de phosphate pour étudier la mobilité de Cd, ont remarqué une grande réduction de la concentration en Cd ($< 99\%$), pour toutes les formes de phosphate, lorsque le pH est compris entre 6,75 et 9. A $\text{pH} < 5$, la complexation de Cd par les phosphates est moins efficace et n'excède pas 80%. Outre cette relation avec les phosphates et les oxydes de fer, Cd est, parmi les métaux bivalents, l'élément présentant la plus grande affinité avec la calcite (Zachara et al., 1991). Selon McBride (1980) et Davis et al. (1987) la sorption chimique de Cd sur les surfaces de calcite est une réaction d'échange de surface d'équilibre entre les cations calcium et cadmium.

Ces complexants constituent donc de véritables agents limitant la biodisponibilité et la toxicité de Cd. A cet effet, les travaux de Schuytema (1984) sur la toxicité de Cd vis-à-vis de *Daphnia magna*, indiquent que le relargage de composés organiques dissous, issus des sédiments, et la complexation du cadmium, atténuent les effets toxiques du cadmium. Compte tenu de sa toxicité, la teneur en Cd dans les eaux superficielles destinées à l'alimentation est fixée, par les directives du conseil des communautés européennes, à 0,001 mg/l ; suivant le traitement susceptible d'être appliqué, il peut être acceptable d'utiliser une eau contenant jusqu'à 0,005 mg/l de Cd (Rodier et al., 1996).

II.5.6. Zinc

Le zinc a pour poids atomique 65,37, pour densité 7,2. Il fond à 419° et bout à 920° sous la pression normale. Cet élément se trouve dans la nature uniquement sous le degré d'oxydation (+II), en plus de la forme métal. Ainsi, la géochimie du zinc est relativement peu complexe et présente un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre. Il a des propriétés chimiques voisines du cadmium, cependant les concentrations rencontrées dans la nature ne sont du même ordre de grandeur (un rapport de 1 à 1000 peut être observé entre ces deux métaux). Le zinc se retrouve dans les roches généralement sous forme de sulfures. Le minerai le plus répandu est le sulfure de zinc (blende) qui contient également du fer, du cadmium, du manganèse et de l'arsenic. Sa teneur moyenne, dans la croûte terrestre, varie entre 70 et 132 µg/g et est beaucoup plus élevée dans les sédiments argileux et les schistes (80 à 120 µg/g) (Baize, 1997). Le zinc peut être complexé par les acides humiques. Les hydroxydes et les carbonates n'ont pas grande influence sur la concentration en zinc dissous dans les eaux (Guilmet, 1988). Il est présent dans les eaux courantes simultanément sous forme ionique et associé aux colloïdes inorganiques. Dans l'eau, la solubilité des chlorures et des sulfates de zinc est importante, leur hydrolyse conduit à une diminution du pH. En présence d'un excès d'hydrogénocarbonates, la solubilité du zinc est contrôlée par la solubilité des carbonates qui sont relativement solubles, et des hydroxydes qui le sont peu. D'une façon générale, les eaux à pH faible ont des teneurs en zinc plus importantes (Rodier et al., 1996). La concentration seuil en zinc, requise pour l'eau potable destinée à la consommation humaine est fixée à 3 mg/l et à 5 mg/l, respectivement, par l'organisation mondiale de la santé et par la réglementation française.,

II.5.7. Plomb

Le plomb présente un poids atomique de 207,2 et une densité égale à 11,3. Il fond à 307° et bout à 1525°. C'est le 36^{ème} élément de la croûte terrestre en terme d'abondance (Greenwood et Earnshaw, 1984). Le plomb est l'un des métaux les plus étudiés au monde du fait de sa toxicité et de sa présence durant des décennies dans les essences plombées. C'est le seul élément présentant 4 isotopes dont 1 stable (^{204}Pb) et 3 radioactifs (^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) (Gulson, 1986). Selon les auteurs, la concentration moyenne en Pb dans la croûte terrestre varierait entre 13 et 16 µg/g. Les sols acides sont généralement moins enrichis en plomb que les sols alcalins (Baize, 1997). Il se présente généralement sous deux états d'oxydation : +2 et +4. Le plomb peut être sous forme de carbonates (cérusite), de phosphates (pyrophosphite),

mais surtout de sulfure (galène). Seulement 1/6 du plomb libéré dans le système aquatique est sous forme dissoute, le reste est associé aux matières en suspension. De ce fait, la majorité du plomb transporté par les eaux de surface se trouve dans les sédiments (Rodier et al., 1996). Le plomb serait le micropolluant le moins mobile du fait de sa grande affinité avec la matière organique. Ainsi, à pH compris entre 5 et 9, le Pb présente une mobilité 100 fois plus faible que celle du cadmium (Baize, 1997). Généralement, la concentration en plomb des eaux de surface non contaminées ne dépasse pas 10 µg/l. Les directives du conseil des communautés européennes fixent pour les eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire un niveau guide de 0,05 mg/l et pour les eaux destinées à la consommation humaine, une concentration maximale admissible 0,05 mg/l. L'OMS, quant à elle, a fixé la valeur guide à 0,01 mg/l et indique que toutes les eaux ne pourront certes satisfaire à cette exigence d'ici 2010 ; néanmoins, en entendant, toutes les mesures visant à réduire l'exposition totale au plomb devraient être mises en œuvre.

II.5.8. Nickel

C'est un métal qui présente un poids atomique de 58,68 et une densité d'environ 8,8. La concentration moyenne du nickel dans la croûte terrestre est de 75 µg/g et constitue le 24^{ème} élément le plus abondant (deux fois plus abondant que le cuivre) (Alloway, 1995). Sa concentration dans les roches éruptives (dépassant 100 µg/g) est plus élevée que dans les roches sédimentaires où elle ne dépasse pas 40 µg/g (Juste et al., 1995). Il est présent en faible teneur dans les roches granitiques (< 10 µg/g) et à forte concentration dans les roches mères ferromagnésiennes où il se substitue au fer ou au magnésium. Il est particulièrement abondant dans les minéraux primaires silicatés des roches magmatiques basiques et ultrabasiques (péridots, pyroxènes) et dans les minéraux secondaires de type serpentines (Baize, 1997).

Dans l'eau destinée à la consommation, l'OMS recommande une valeur guide de 220 µg/l. Les directives européennes et la réglementation française fixent la valeur seuil à 50 µg/l.

II.5.9. Terres Rares

Les terres rares ou lanthanides (Tableau 1) forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables (Leleyter et al., 1999) : le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pr), le samarium (Sm), l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutétium (Lu). Malgré leur

dénomination, ces éléments sont assez répandus dans l'environnement et la croûte terrestre en contient globalement 0,016%, soit autant que le zinc. En dépit de la similitude de leur propriétés chimiques et physiques, caractérisées par une forte électronégativité et d'un état d'oxydation généralement trivalent (Mc Lennan, 1989 ; Dupré et al., 1994), l'abondance des lanthanides dans la croûte terrestre évolue inversement à leur poids atomique en passant d'une moyenne de 26 ppm pour le lanthane à 0,34 ppm pour le lutétium (Kabata-Pendias et Pendias, 1991). Parmi ces terres rares, le cérium et l'euprium suivant le potentiel redox peuvent avoir des états d'oxydation respectifs de 4+ et 2+ (Mc Lennan, 1989 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1991). Selon Dupré et al. (1994) l'étude donc de ces deux éléments par rapport aux autres peut fournir des informations sur les conditions locales d'oxydoréduction. D'une façon générale, les terres rares sont divisées en deux grandes familles (les terres rares légères allant de La à Sm et les terres rares lourdes allant de Eu à Lu), car malgré leur similitude chimique et physique, les terres rares peuvent être fractionnées différemment par des processus naturels comme l'érosion chimique ou la sédimentation (Protano et Riccobona, 2002 ; Aubert et al., 2001 ; Laveuf et al., 2008). De plus, les travaux de Martin et McCulloch (1999) ont montré que certaines activités anthropiques (les engrais phosphatés, notamment) peuvent contribuer à l'enrichissement des terres rares dans les sols.

Afin d'illustrer ces fractionnements potentiels, les concentrations respectives des terres rares sont exprimées en fonction des masses atomiques (diagramme de distribution). Cependant, comme l'abondance des lanthanides varie en fonction de la parité de leur nombre atomique (rendant ainsi difficilement exploitable les résultats), les diagrammes de distribution sont lissés en normalisant l'abondance des terres rares par rapport au PAAS (Post Archean Australian Average Shales), qui semble être le mieux adapté pour l'étude des distributions des terres rares dans les sédiments fluviaux (Lelyter et al., 1999 ; Tessier, 2003). La quantification du fractionnement des terres rares s'obtient par le rapport $(La/Yb)_{normalisé}$, qui suivant sa valeur (inférieure ou supérieure à 1), indique un appauvrissement ou un enrichissement en terres rares légères par rapport au terres rares lourdes.

Généralement, la mobilité des terres rares dans les milieux aquatiques est fortement contrôlée par les oxydes de fer, les carbonates et la matière organique (Leleyter et al., 1999). Le pH est un facteur prépondérant dans le fractionnement et la mobilité des terres rares (Cao et al., 2001).

III. CARACTERISTIQUES D'UN BASSIN VERSANT

Un bassin versant est une unité géographique naturelle drainée par un réseau hydrographique en amont d'un point (exutoire) par où transitent les produits des précipitations (Figure 4).

Sa limite topographique est appelée ligne de crête qui, généralement, correspond à la ligne de partage des eaux : on parle alors de bassin versant topographique.

Toutefois, lorsqu'un sol perméable recouvre un substratum imperméable, la division des eaux selon la topographie ne correspond pas toujours à la ligne de partage effective des eaux souterraines. Le bassin versant topographique est alors différent du bassin versant réel.

Dans cet environnement, les cours d'eau sont organisés en un réseau hydrographique et repérés par un numéro d'ordre croissant de l'amont vers l'aval (Figure 4).

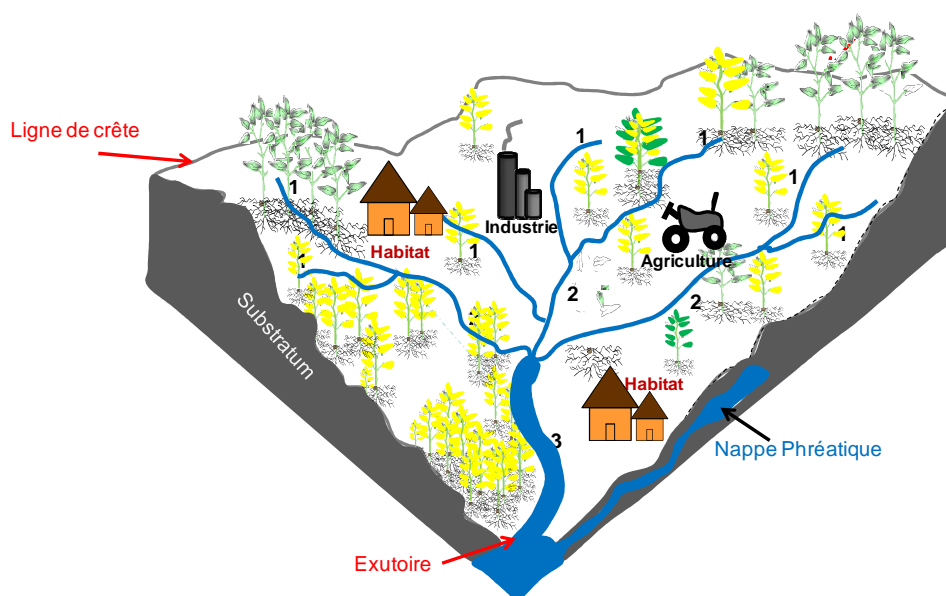


Figure 4 : Représentation d'un bassin versant d'ordre 3 avec ses caractéristiques topographiques et anthropiques.

Il existe plusieurs types de classification des tronçons des cours d'eau, dont celle de Strahler (1952) qui est la plus utilisée. Cette classification se base sur les règles suivantes : (i) tout cours d'eau dépourvu de tributaires est d'ordre 1 ; (ii) le cours d'eau formé par la confluence de 2 cours d'eau d'ordre différent prend l'ordre du plus élevé des deux ; (iii) le cours d'eau formé par la confluence de deux cours d'eau du même ordre voit son ordre augmenté de 1.

Le comportement hydrologique d'un bassin versant se matérialise par sa réaction face à une sollicitation (précipitation). Cette réaction est mesurée par l'observation de la quantité qui s'écoule à l'exutoire du système. La représentation graphique de l'évolution du débit Q en fonction du temps t constitue un *hydrogramme* de crue. La réaction du bassin versant peut

également être représentée par un *limnigramme* qui n'est autre que la représentation de la hauteur d'eau mesurée en fonction du temps. Le passage du *limnigramme* à l'*hydrogramme* se fait par le biais d'une courbe de nuage, relation entre les débits et les hauteurs d'eau obtenus pour chaque cours d'eau par des jaugeages effectués à différentes périodes hydrologiques.

Cette réponse hydrologique aux différentes sollicitations, notamment de la précipitation, est fortement influencée par les caractéristiques physiographiques du bassin versant (la taille du bassin la topographie), la lithologie, l'occupation du sol et le climat.

1. **la superficie** : c'est l'espace compris entre les crêtes topographiques qui se rejoignent à l'exutoire. Elle varie de l'hectare à 10^6 km^2 , et la taille des bassins est un facteur influant de la production spécifique de solides (Tardy, 1986). En effet les petits bassins ont une plus forte production en raison d'un relief plus marqué et d'une capacité de rétention des particules plus faible que les grands bassins.
2. **la topographie** comprend la forme du bassin versant et le relief. La forme influence l'allure de l'*hydrogramme* à l'exutoire du bassin versant. Par exemple, une forme allongée favorise, pour une même pluie, des débits de pics de crue plus faible, ceci en raison des temps d'acheminement de l'eau à l'exutoire plus important. Ce phénomène est lié à la notion de temps de concentration. En revanche, les bassins en forme d'éventail, présentant un temps de concentration plus court, auront les plus forts débits de pointe. L'influence du relief (le dénivelé maximum et moyen, la fréquence des classes d'altitude, la valeur des pentes, et la régularité des versants) sur l'écoulement est notable, car de nombreux paramètres hydrométéorologiques varient avec l'altitude (précipitations, températures, etc.) et la morphologie du bassin. La pente favorise l'élévation des masses d'air en mouvement au dessus des reliefs et provoque la condensation de l'humidité qu'elles contiennent. Elle influence aussi l'écoulement superficiel des eaux (ruissellement de surface et écoulement hypodermique). La pente accélère le ruissellement sur les versants et détermine en partie le temps de réponse du cours d'eau aux impulsions pluviométriques.
3. **le climat** : il influence le réseau hydrographique qui est généralement plus dense dans les régions montagneuses très humides et tend à disparaître dans les régions désertiques. Les précipitations et la température agissent sur le degré d'altération des roches et de l'ablation en régulant les eaux courantes, les glaciers et les vents.
4. **la lithologie et les sols** : Lithologie comprend la nature et la surface d'affleurement des différentes roches formant le substrat (granite, calcaire, argile...) et les formations

superficielles (alluvions et colluvions). La nature des roches du substrat (minéralogie, texture, fissuration) conditionne la quantité et le type de matière produite : solide (loess, siltites, schistes, cendres volcaniques...) ou dissoute (évaporites, calcaires...) (Meybeck, 1987 ; Einsele, 1992). La lithologie du substratum d'un bassin versant influe non seulement sur l'écoulement de l'eau souterraine, mais également sur le ruissellement de surface et donc sur la perméabilité. Celle-ci intervient sur la vitesse de montée des crues, sur le volume et sur le soutien apporté aux débits d'étiage par les nappes souterraines. Un bassin à substratum imperméable présente une crue plus rapide et plus violente qu'un bassin à substratum perméable, soumis à une même averse. Ce dernier retient l'eau plus aisément, et en période de sécheresse, un débit de base sera ainsi assuré plus longtemps. Néanmoins, le substratum peut absorber une certaine quantité d'eau dans les fissures et diaclases des roches naturellement imperméables ou dans les formations altérées.

Les sols hydromorphes, lessivés et acides, sont caractérisés par une bonne perméabilité en profondeur et donc généralement moins sensibles aux processus de ruissellement. En revanche les sols argileux, calcaires ou calciques caractérisés par une texture compacte et peu perméable, sont très vulnérables aux ruissellements superficiels (Revel, 1982).

- 5. l'occupation du sol** comprend la part de la végétation (forêts, prairies...) et des activités humaines. La couverture végétale d'un bassin versant joue un rôle primordial dans le déroulement du cycle de l'eau car sa biomasse aérienne intercepte les précipitations, capte le brouillard et rosée, protège le sol contre l'insolation (évaporation) et contre l'érosion pluviale. A cette occupation naturelle se combine dans certains bassins versants les actions anthropiques. L'homme, en installant ses cultures, ses villes et ses industries sur les versants, modifie la couverture végétale. Les routes, les trottoirs ou les parkings, par exemple, sont autant de surfaces imperméables qui empêchent l'infiltration des eaux. Les activités agricoles, caractérisées généralement par l'arrachage des haies, l'arasement des talus, le déboisement, le défrichement et l'apport de fertilisants commerciaux, ont pour conséquences l'accroissement des processus d'érosion et de ruissellement. Augmenter le ruissellement, c'est aussi accroître les risques de crues (donc d'inondations) et de transfert de polluants vers les cours d'eau. Les milieux aquatiques sont abondamment utilisés pour recevoir et évacuer une bonne part des déchets issus des activités humaines. Si l'eau prélevée, notamment pour les besoins agricoles et industriels, est en grande partie restituée, sa qualité l'est moins.

IV. TRANSPORT ET TRANSFERT FLUVIATILES DES ELEMENTS TRACES

IV.1. Introduction

Dans les systèmes naturels, les cours d'eau, résultants de la concentration des eaux collectées par les bassins versants suite aux différentes précipitations, mobilisent les produits de l'érosion mécanique et chimique, les transportent et les redistribuent dans l'environnement de trois façons différentes (Figure 5), selon le diamètre des particules (Allen, 1997) :

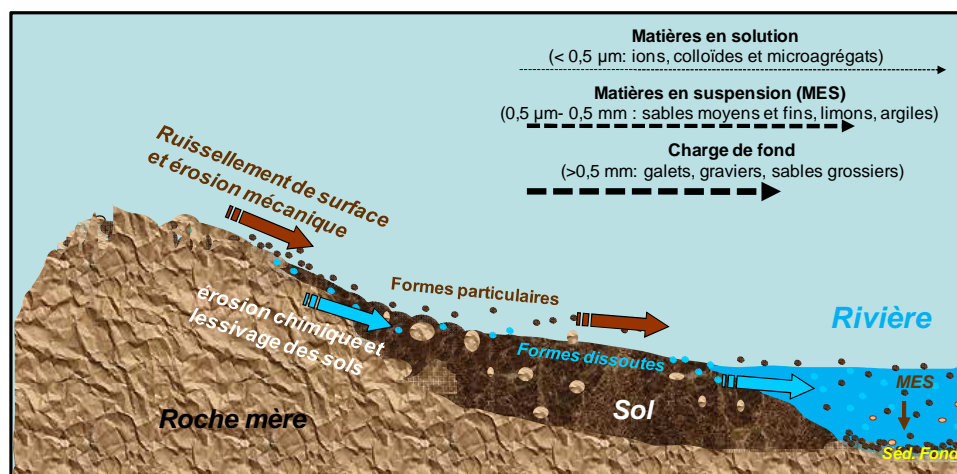


Figure 5 : Modes de transports et devenir des matériaux issus de l'érosion (mécanique et chimique) dans les milieux fluviaux.

- (i) **le transport en suspension** concerne les particules fines de diamètre comprise entre 0,45 µm et 0,5 mm, et dominées par les sables fins, les limons et les argiles. Ces particules peuvent atteindre directement le domaine marin, parvenir en période de crue dans les plaines alluviales et se déposer au niveau des sédiments en période de décrue;
- (ii) **le transport en solution (phase dissoute)** concerne les ions issus de l'altération chimique des roches du bassin versant, et des microagrégats (diamètre < 0,22 µm);
- (iii) **le transport de fond (les sédiments)**, concerne généralement les particules de diamètre > 0,5 mm (sables grossiers, galets...), dont la progression vers l'aval se fait par traction et/ou roulement au fond du chenal. Mais on retrouve aussi dans ce compartiment des particules fines telles que les limons et les argiles qui sont déposées entre 2 épisodes de crue.

La quantité de matières qui compose ces trois composantes est fonction des caractéristiques physiques du bassin versant (énumérées plus haut), des conditions physico-chimiques

régnantes dans le milieu fluvial (pH, potentiel d'oxydo-réduction, les composés organiques, etc.) et de l'érosion hydrique (Meybeck, 1979). Lorsqu'un PHE (M) parvient dans un environnement aquatique, il peut être stocké à différents endroits (Figure 6): (i) associé aux ligands organiques et inorganiques dissous, (ii) lié aux particules sédimentaires, (iii) absorbé par les organismes aquatiques (iv) sous forme d'ion libre (M^{Z+}), (v) et sous une autre forme chimique (M^{Y+}).

La plus grande proportion des ces éléments va être immobilisée, à plus ou moins long terme, dans le fond des cours d'eau, suivant différents processus physiques, chimiques et biologiques (Tessier et Campbell, 1987 ; Kelderman et Osman, 2007). Les sédiments de fond, contrairement aux MES et à la phase dissoute, sont des compartiments intégrateurs et traceurs de la micropollution, car en plus de présenter des teneurs plus élevées en éléments traces, ils présentent moins de variabilité temporelle et spatiale (Hayes et Leckie, 1978, Salomons et Förstner, 1984 ; Tuncer et al., 2001 ; Caccia et al., 2003 ; De Carlo et al., 2005). L'étude de leur distribution latérale et verticale permet d'une part de connaître leur teneur naturelle en éléments traces, de déterminer et d'évaluer les sources locales de pollution, et d'autre part d'établir l'historique de la pollution (Salomons et Förstner, 1980). La qualité d'un cours d'eau peut donc s'évaluer par l'état de ses sédiments qui, malgré leur rôle de filtre de la colonne d'eau et de piège pour les PHE, peuvent constituer une « bombe à retardement » pour de futures pollutions. En effet suivant les conditions physico-chimiques du milieu, les sédiments peuvent relarguer leur stock de PHE dans la phase dissoute. Ces phénomènes de relargage dans les environnements aquatiques, constituent de véritables dangers pour la faune et la flore aquatique, mais aussi pour l'homme (Salomons et Förstner, 1984; Calmano et al., 1993), d'où leur importance depuis quelques années, dans les problématiques écotoxicologiques des milieux aquatiques.

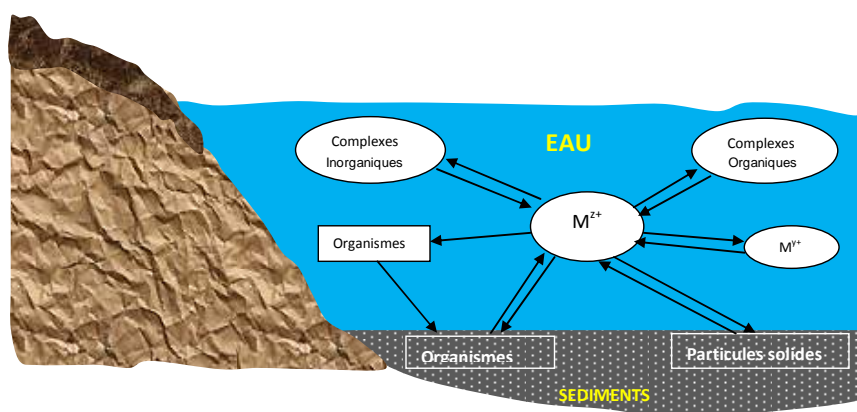


Figure 6 : Schéma représentatif des localisations potentielles des PHE dans un environnement aquatique de cours d'eau. M^{Z+} : ion libre ; M^{Y+} : ion initial transformé sous une autre forme chimique.

IV.2. Caractéristiques des sédiments de fond

IV.2.1. Introduction

Les sédiments fluviaux sont des dépôts de matériel meubles, constitués essentiellement de particules, de taille extrêmement variable, d'origine endogène et exogène au milieu aquatique (Campy et Macaire, 2003): **(i)** généralement, les sédiments présents dans les biotopes aquatiques sont de façon prépondérante d'origine exogène. Il s'agit de particules minérales et organiques provenant de l'érosion hydrique et éolienne des sols ; **(ii)** Les sédiments endogènes proviennent des débris végétaux et animaux aquatiques (ex. algues et phytoplancton), de la précipitation de carbonates ou d'évaporites.

Selon Förstner (2004), quatre fonctions caractérisent les sédiments aquatiques :

- Un effet de mémoire : enregistrement dans le temps de l'intensité de différentes pollutions.
- Un support de vie : le sédiment constitue un habitat et une source d'alimentation pour certains organismes végétaux et animaux (qui rentrent dans la chaîne alimentaire) ; il a une valeur écologique, sociale et économique.
- Une source secondaire d'émission de polluants dans le système aquatique suite aux processus naturels et anthropiques de résuspension.
- Enfin, une qualité de stockage : capacité d'un sédiment à immobiliser à long terme une substance dangereuse grâce à sa complexation, son absorption et à adsorption sur différentes particules sédimentaires.

Le transport et le dépôt des sédiments dans les cours d'eau dépendent de la vitesse du courant et de la taille des particules disponibles (Figure 7), dépendant elles mêmes du climat, de la géomorphologie de la région et accessoirement des activités anthropiques : le climat, par les précipitations, intervient majoritairement dans l'altération des roches, mais aussi conditionne le transport par ruissellement des particules et des ions ; les fortes pentes favorisent le ruissellement au détriment de l'infiltration ; l'altitude agit, par le couvert végétal qu'elle induit, sur la pluviométrie et l'érosion mécanique ; la tectonique entretient les fortes pentes, mais favorise aussi la fragmentation des roches ; la taille du bassin versant influence également la production de matières (Tardy, 1986) ; enfin les flux solides dans les cours d'eau sont fortement influencés, depuis des dizaines d'années, par les activités anthropiques. Sachant que généralement, dans les eaux de surface, les micropolluants sont associés aux phases particulières (Gibbs, 1977 ; Montiel et al., 1980 ; Probst, 1983 ; Salomons et Förstner,

1984), un accroissement, naturel ou anthropique, de l'érosion des versants entraîne inéluctablement une augmentation de leur teneur dans les MES et les sédiments de fond.

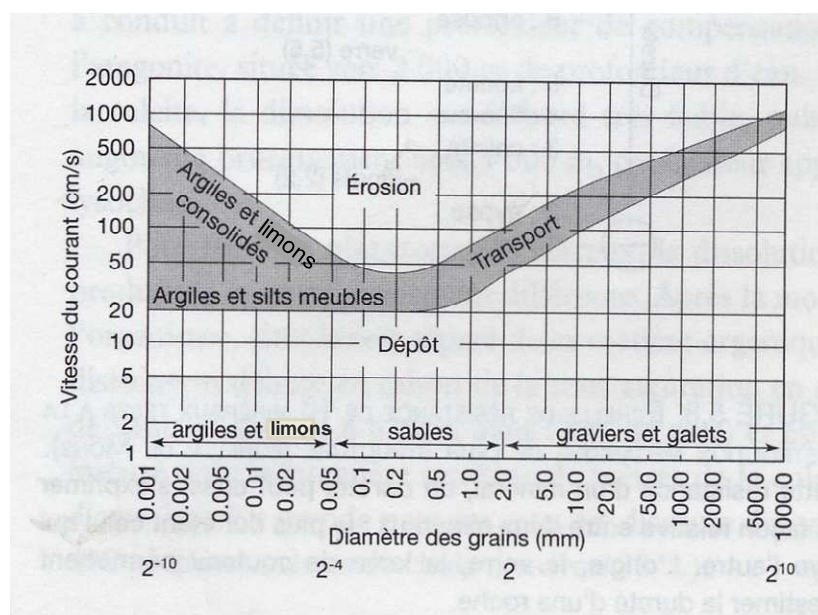


Figure 7 : Courbe de Hjulström présentant les relations entre la vitesse de déplacement d'un courant d'eau laminaire, la taille des grains et leur degré de consolidation (Brahic et al., 1999).

IV.2.2. Composition granulométrique des sédiments

Les travaux de Wentworth (1922) subdivisent les sédiments détritiques en 3 grandes catégories: les rudites (gravel) regroupent les particules de taille $> 2\text{mm}$; les sables (sand) correspondent aux particules de taille comprise entre 2mm et $63\mu\text{m}$; et les pélites (mud) forment l'ensemble des particules de taille $< 63\mu\text{m}$. Les pélites sont généralement subdivisées en silts (silt) ou limons, de taille comprise entre $63\mu\text{m}$ et $2\mu\text{m}$, et les argiles (clay), de taille $< 2\mu\text{m}$.

La fraction sableuse des sédiments fluviaux est généralement constituée de grains polyminéraux et monominéraux (Campy et Macaire, 2003). Les polyminéraux, plus abondants dans les sables grossiers, comprennent les fragments de roches à petits cristaux, en l'occurrence des microgranites, gneiss, basaltes, calcaires micritiques, etc. Quant aux grains monominéraux, majoritaires dans les sables fins, ils sont surtout composés de quartz, feldspath, muscovite, et aussi de tout autre minéral peu soluble présent dans le bassin versant. La fraction argileuse est principalement constituée de deux catégories de minéraux (Millot, 1970, in Campy et Macaire, 2003) : (i) les minéraux d'origine détritique, hérités des roches et

sols du bassin versant, comprenant les minéraux argileux, de petits grains de quartz et de feldspath ; (ii) les minéraux authigènes, formés dans les sédiments après leur dépôt, par diagenèse ou altération météorique : minéraux argileux, hydrox-oxydes, carbonates, sulfures. Selon les régions géographiques, les sédiments peuvent avoir des granulométries et des textures très différentes. La texture d'un sédiment peut être obtenue grâce au diagramme triangulaire proposé par Shepard (1954) suivant la proportion relative de fraction sableuse, limoneuse et argileuse (Figure 8).

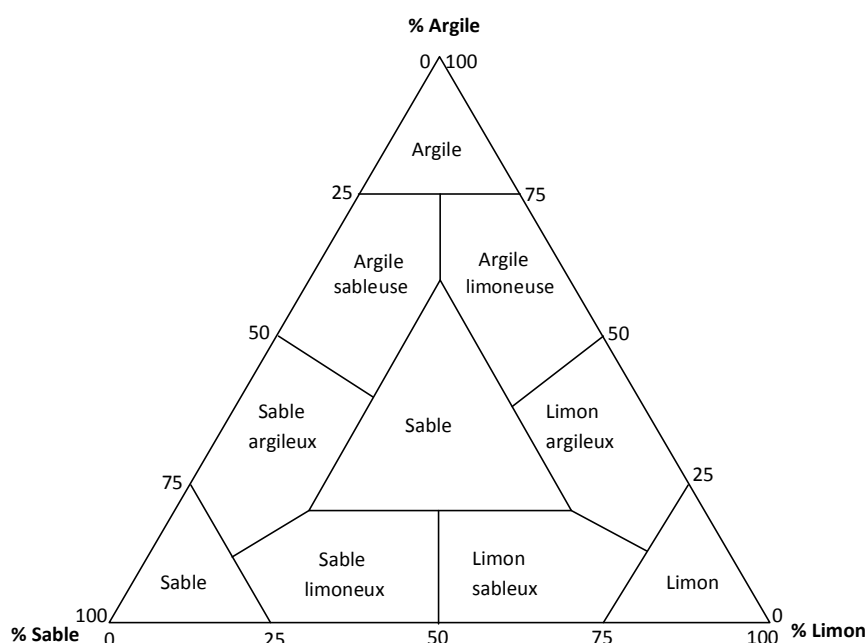


Figure 8 : Diagramme triangulaire de classification des sédiments détritiques en fonction de leur texture (Shepard, 1954).

IV.2.3. Influence des sédiments sur la mobilité des PHE

Le sédiment, par ses multiples caractéristiques chimiques, biologiques et physiques, constitue un milieu propice à l'accumulation des contaminants dans le système aquatique. Cinq mécanismes majeurs contrôlent l'accumulation des éléments traces sur les particules sédimentaires (Tessier et al., 1979 ; Salomons et Förstner, 1980) : (i) l'adsorption ; (ii) la précipitation de surface ; (iii) la co-précipitation ; (iv) la complexation et (v) l'absorption.

Ces processus sont en perpétuelle compétition avec d'autres processus tels que la désorption, la dissolution et la dégradation des microorganismes, qui ont tendance à libérer les polluants dans la phase dissoute, augmentant ainsi leur mobilité et leur toxicité (Figure 9). L'intensité et

la fréquence de ces différents processus dépendent de la teneur en particules minérales et organiques, mais aussi et surtout de certains paramètres physico-chimiques tels que le pH, le potentiel redox et la capacité d'échange cationique (CEC) (James et Healy, 1972 ; Levy et al., 1992 ; Patrick et Jugsujinda, 1992 ; Zachara et al., 1994).

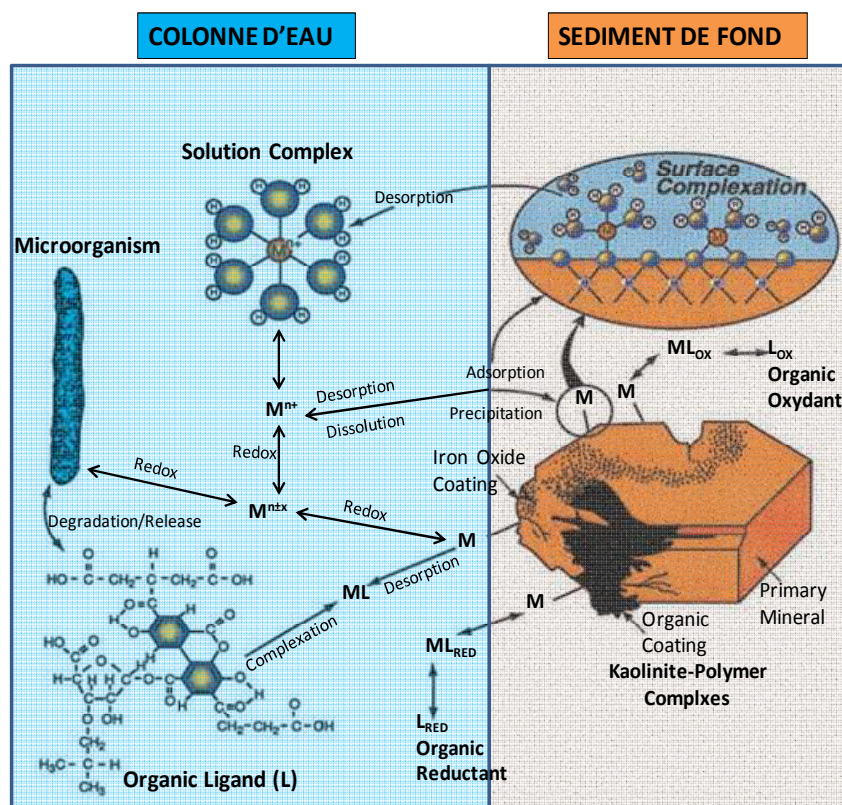


Figure 9 : Illustration schématique des différents processus contrôlant la mobilité et la spéciation des PHE dans un environnement aquatique (modifié d'après Brown et al., 1999).

Parmi ces mécanismes, le couple « adsorption/désorption » est considéré, par l'agence de protection environnementale des Etats Unis (Environmental Protection Agency, 1997), comme étant le plus important processus de contrôle de la mobilité et de la disponibilité (pour les microorganismes) des polluants dans un environnement aquatique. Par le processus d'adsorption (à l'opposé de la désorption), bon nombre de polluants disparaissent des colonnes d'eau de rivières pour se retrouver dans les sédiments de fond (Brown et al., 1999).

La réactivité des particules solides vis-à-vis des processus de surface est liée à leur surface spécifique, laquelle est inversement proportionnelle à leur diamètre (Salomons et Förstner, 1980 ; McBride, 1982 ; Probst et al., 1999); en d'autres termes, la teneur en éléments traces des sédiments décroît lorsque la taille des particules augmente (Figure 10).

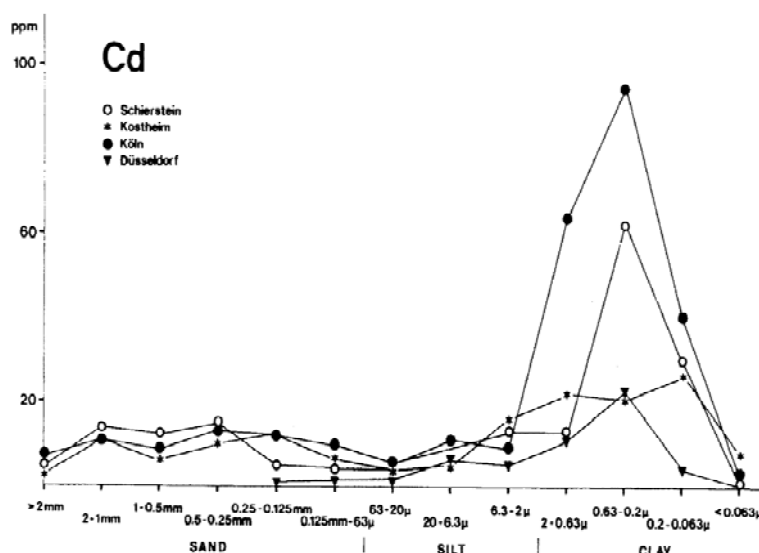


Figure 10 : Influence de la taille des grains sur les concentrations en cadmium dans les sédiments issus des rivières du Main et du Rhin dans l'Ouest de l'Allemagne (Salomons et Förstner, 1980).

Les phases solides qui forment les sédiments de rivières sont très souvent constituées d'argiles, d'hydroxydes et d'oxydes, de minéraux carbonatés et sulfurés, mais aussi de composés organiques. Ces constituants naturels possèdent des groupements fonctionnels ionisables (-OH, -COOH, -SH), au niveau desquels diverses réactions peuvent s'opérer (Tessier et al., 1985 ; Tessier et al., 1990 ; Brown et al., 1999) : (i) des réactions de complexe de sphère externe caractérisées par des liaisons purement électrostatiques avec formation de paire d'ions où les molécules d'eau restent autour des ions sorbés ; (ii) des réactions de complexe de sphère interne marquées par des liaisons covalentes suite au départ d'au moins une molécule d'eau de la couche de solvation des ions sorbés. Ce type de complexe interne rend relativement immobile les polluants car difficilement désorbable sauf dans le cas de forte variation de pH (Brown et al., 1999).

IV.2.3.1. Adsorbants minéraux et organiques dans les sédiments

a. Les argiles

Au sens minéralogique, un « minéral argileux » est un « alumino-phyllosilicate hydraté » (Brahic et al., 1999). La plupart des minéraux argileux sont constitués de plusieurs feuillets agencés selon deux structures principales : une tétraédrique constituée d'un silicium associé à 4 atomes d'oxygène et une autre octaédrique centrée sur un atome d'aluminium dont les sommets sont occupés par O et OH. On peut distinguer différentes familles d'argile (kaolinite, illite, vermiculite, chlorite et smectite) au niveau desquelles diverses substitutions

isomorphiques peuvent s'opérer (Sposito, 1984). Dans la structure tétraédrique, Al^{3+} se substitue généralement à Si^{4+} , alors que dans les couches octaédriques la substitution s'opère entre Al^{3+} et des ions divalents tels que Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Suite à ces réactions de substitution, il apparaît des charges négatives à la surface des minéraux argileux, qui peuvent être compensées par des cations métalliques entre les feuillets en zone dite interfoliaire. Placés sur ces sites dont la charge est permanente, indépendante du pH, les cations sont dits **réellement échangeables**, car lors de leur transport fluvial avec les composés solides ils vont s'échanger par simple échange cationique avec les éléments de la phase aqueuse (Leleyter, 1998). En plus, de cette charge surfacique, les minéraux argileux, grâce à leur granulométrie très fine et leur structure en feuillet, possèdent de très grandes surfaces spécifiques comprises entre 5 et 800 m^2/g (Marot, 1998). Toutes ces caractéristiques physiques et chimiques des argiles, expliquent en grande partie l'affinité des PHE pour ces surfaces (Lin et Chen, 1998 ; Laing 2002).

b. Les oxydes et hydroxydes

Les oxydes d'aluminium, de fer et de manganèse, du fait de leur grande abondance dans la lithosphère et de leur faible solubilité dans la gamme de pH des sols, forment les plus importants oxydes et hydroxydes dans l'environnement (Aubert et al., 1978 ; Sposito, 1984). Les hydroxydes et oxydes les plus couramment rencontrés dans les eaux naturelles sont la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la goethite (FeOOH), la Ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), l'hématite (Fe_2O_3), la pyrolusite et la birnessite (MnO_2) (Stephens 2001 ; Sigg et al 2006). En fonction de la valeur du pH du milieu, les groupes O et OH de ces minéraux, réagissent comme des acides faibles ou des bases faibles (Stumm et Morgan, 1996 ; Sigg et al., 2006) occasionnant des réactions de substitution entre l'ion métallique (M^{2+}) et des protons (H^+) à la surface des particules (Tessier et al., 1985 ; Kedzieorek et Bourg, 1996). Ces réactions de substitution contrôlent significativement la mobilité et la toxicité des PHE dans les écosystèmes aquatiques. En dehors du pH, l'adsorption des PHE par les oxydes et hydroxydes (notamment les oxydes de Fe et de Mn) est fortement dépendante du potentiel d'oxydoréduction du milieu (Förstner et al., 1986 ; Kerner et Wallmann, 1992 ; Miao et al., 2006).

c. Les sulfures

Un sulfure est un composé chimique issu de la combinaison du soufre (-2) avec un autre élément chimique (généralement les métaux) ou avec l'un de ses radicaux (Aubert et al.,

1978). Dans les eaux naturelles seules les formes $\text{FeS}_{(s)}$ (pyrrhotite), $\text{FeS}_{2(s)}$ (pyrite) et $\text{CuS}_{(s)}$ (covellite) jouent un rôle primordial dans la mobilité des PHE (Sigg et al., 2006). La formation et le dépôt sédimentaire de ces minéraux s'opèrent en milieu réducteur en présence d'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition anaérobie de matières organiques et vraisemblablement en présence de certaines bactéries (Aubert et al., 1978). En milieu oxydant, la pyrite, par exemple, s'oxyde et donne lieu à des sulfates (plus ou moins solubles dans l'eau) et du Fe^{2+} (Jacobs et Emerson, 1982). Ce dernier peut précipiter avec les carbonates ou s'oxyder et précipiter sous forme d'oxydes, d'hydroxydes et autres composés oxygénés caractéristiques de la minéralogie du fer (Aubert et al., 1978 ; Sigg et al., 2006). Ces oxydes et hydroxydes ainsi formés peuvent adsorber les PHE de la phase dissoute (voir paragraphe précédent).

d. Les carbonates

Les carbonates constituent un groupe de minéraux regroupant 130 espèces, largement dominé en milieu aquatique par la calcite ($\text{CaCO}_{3(s)}$), la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)}$, la sidérite ($\text{FeCO}_{3(s)}$) et la rhodocrosite ($\text{MnCO}_{3(s)}$) (Pansu et Gautheyrou, 2003 ; Sigg et al., 2006).

Dans les sédiments, ces carbonates jouent un rôle significatif car en plus de contrôler le pH (en d'autre terme, action sur les processus d'adsorption/désorption), ils présentent des surfaces sur lesquelles peuvent se fixer les PHE. La calcite, par exemple, présente une forte affinité, d'intensité décroissante, pour les métaux divalents suivants (Zachara et al., 1991) : $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$.

Selon McBride (1980) et Pickering (1983) la grande affinité de la calcite vis-à-vis de Cd vient du fait que Cd et Ca possèdent des rayons ioniques proches (0,095 Nm et 0,100 Nm respectivement). Cette proximité ionique fait que Cd a tendance à remplacer Ca dans les minéraux carbonatés en formant le $\text{CaCO}_3\text{-CdCO}_3$ ou du CdCO_3 suivant la valeur du pH et la teneur en cadmium (McBride, 1980 ; Papadopoulos et Rowell, 1988).

e. Les composés organiques

Tous les composés organiques naturels, simples ou complexes sont susceptibles d'être rencontrés dans les sédiments. Ils peuvent être à l'état libre ou plus ou moins associés aux particules minérales, formant des agrégats organo-minéraux. Parmi ces substances organiques, les acides humiques et fulviques constituent les complexants majeurs dans la régulation des éléments traces (Coquery, 1995 ; Lin, 1998 ; Sigg et al., 2006). Ces composés

ont une structure macromoléculaire complexe, et contiennent de nombreux groupes fonctionnels, majoritairement des groupes oxygénés : carboxyles, alcools, carbonyles (Tableau 6), mais aussi des groupes azotés (amines) et soufrés (sulfate, acide sulfonique). Globalement les acides fulviques sont plus riches en groupes fonctionnels que les acides humiques (Stevenson, 1994). Ces groupes fonctionnels ont une affinité différentes pour les ions métalliques : les groupes carboxyliques et OH phénoliques présentent une plus grande capacité de complexation des éléments traces que les autres formes (Sigg et al., 2006).

L'affinité des matières humiques vis-à-vis des cations métalliques suit l'ordre suivant (Sigg et al., 2006): $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$.

L'insolubilité de la matière organique, ainsi que celle des cations associés, augmente avec son association aux minéraux argileux (Kedziorek et Bourg, 1996).

Tableau 6 : Proportion des groupes fonctionnels des acides humiques et fulviques (Stevenson, 1994).

Groupe	% acide humique	% acide fulvique
Acidité totale	5.6 - 7.7	6.4 – 14.2
COOH	1.5 – 5.7	6.1 – 11.2
OH phénolique	2.1 – 5.7	0.3 – 5.7
OH alcool	0.2 – 4.9	2.6 – 9.5
C=O quinconique	1.4 – 2.6	0.3 – 2.0
C=O cétonique	0.3 – 1.7	1.6 – 2.7
OCH ₃	0.3 – 0.8	0.3 – 1.2

IV.2.3.2. Influence des paramètres physico-chimiques

a. Le pH

Le pH est un paramètre majeur dans les processus d'adsorption/désorption des éléments traces (Kedziorek et Bourg, 1996 ; Sigg et al., 2006). En effet de par son influence sur la charge surfacique des particules, le pH contrôle la complexation des éléments traces ainsi que la solubilisation des oxydes, des minéraux carbonatés et silicatés (Brown et al., 1999). Au contact des solutions aqueuses, les surfaces minérales peuvent être électriquement neutres si le pH de la solution coïncide avec le pH_{pzc} (Point de Charge Nulle) : il s'agit d'une valeur de pH pour laquelle les oxygènes des surfaces minérales sont suffisamment protonées pour compenser les liaisons rompues et la charge interne de la particule (Kedziorek et Bourg, 1996 ; Leleyter, 1998). En dessous de la valeur de pH_{pzc}, la charge de surface minérale est positive, indiquant un excès de protons liés à la surface. Au-delà de pH_{pzc}, la surface est négativement chargée traduisant un excès de groupes OH⁻. La valeur de pH_{pzc} varie d'un minéral à un autre (Tableau 7).

Tableau 7 : Valeurs de Points de Charge nulle (pHpzc) de quelques minéraux essentiels dans les sédiments (Stumm et Morgan, 1981 ; Davis et Kent, 1990 ; Sigg et al., 2006).

Minéraux	pHpzc
kaolinite	4.6
montmorillonite	2.5
gibbsite	5.0
magnétite	6.5
hématite	8.5
goethite	7.3
calcite	9.5
vernadite	2.8
birnessite	7.2

L'adsorption des éléments traces sur ces surfaces (chargée positivement ou négativement) va donc dépendre de la forme ionique (cation ou anion) sous laquelle ils apparaissent dans la solution. A titre d'exemple, le Pb(II) en solution aqueuse existe sous forme cationique pour une large gamme de pH, ce qui explique que son affinité pour une surface minérale donnée augmente généralement avec des pH croissants. En revanche, les formes trivalente et pentavalente de l'arsenic se comportent comme des anions en solution aqueuse, ce qui explique leur faible adsorption aux pH élevés où la surface minérale est négativement chargée (Brow et al., 1999).

Le pH des rivières, compris entre pH 6,5 et pH 8,5, est contrôlé par les activités biologiques (photosynthèse, respiration), mais aussi par le pouvoir tampon des eaux, en particulier CO_3^{2-} , HCO_3^- et CO_2 (Sigg et al., 2006).

En dehors de ces processus naturels, certaines activités anthropiques telles que les cultures intensives, les pluies acides et les rejets industriels, peuvent conduire à une acidification (une diminution du pH) des cours d'eau, provoquant ainsi le lessivage des cations adsorbés sur les particules par simple compétition entre les cations et les protons.

b. Le Potentiel d'oxydoréduction

Plusieurs travaux (Brinkman, 1985 ; Förstner et al., 1986 ; Kerner et Wallmann, 1992 ; Guo et al., 1997 ; Miao et al., 2006 ; Sigg et al., 2006) montrent que l'état d'oxydation/réduction (potentiel redox) des sédiments constitue un important paramètre dans la mobilité et la spéciation des éléments traces. Selon Patrick et DeLaune (1977), les conditions redox (Eh) dans les sédiments varie approximativement de + 500 mV à – 300 Mv.

Les oxydes de fer et de manganèse, qui constituent généralement de puissants complexants des éléments traces, sont très sensibles aux Eh des sédiments (Levy et al., 1992).

Généralement, les conditions oxydantes favorisent l'adsorption des éléments traces, tandis que les conditions réductrices augmentent la solubilisation des complexants ainsi que la mobilité et la disponibilité biologique des éléments traces (Miao et al., 2006).

Selon Matsunaga et al. (1993) la matière organique, dans les sédiments de fond, sous l'effet catalysateur des bactéries, occasionne généralement des conditions réductrices. En effet dans les systèmes aquatiques, les bactéries pour leur croissance et leur reproduction, favorisent l'oxydation des matières organiques ainsi qu'une série de réactions de réduction d'intensité décroissante, parmi lesquelles la dissolution des oxydes de fer et de manganèse qui peuvent précipiter avec les sulfures ou les carbonates (Sigg et al., 2006). Pour ces minéraux réduits, lorsque les conditions redeviennent oxydantes, généralement après une dizaine de mètre, Fe(II) et Mn(II) sont réoxydés puis reprécipitent sous forme d'oxydes de Fe(III) ou Mn(III/IV). Ces séquences de dissolution, transport et reprécipitation sont très importantes dans la mobilité et la toxicité des micropolluants métalliques.

c. La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) se définit comme la quantité de charge négative à la surface d'une particule adsorbante (Kabata-Pendias et Pendias, 1991 ; Appelo et Postma, 1993). Elle s'exprime en milliéquivalents par 100 gramme de sédiments (meq.100g⁻¹). L'activité des particules vis-à-vis des éléments traces est d'autant plus importante que leur CEC est élevée. La teneur en argiles, oxydes et en matière organique procurent aux sédiments une plus grande capacité d'échange cationique (Laing, 2002).

IV.3. La phase dissoute

La phase dissoute regroupe l'ensemble des espèces dissoutes dont la taille est inférieure à 0,22µm (barrière fixée arbitrairement par un consensus international). La composition chimique des eaux dépend de la nature des roches du bassin versant, car les ions majeurs proviennent, pour l'essentiel, de processus d'altération suite aux réactions de dissolution des roches les plus abondantes (Davis et Zobrist, 1978). Dans les bassins riches en roches carbonatées (calcaires, dolomies), le calcaire et le magnésium dominent. A l'inverse, les cours d'eau qui s'écoulent au travers de roches cristallines (gneiss, granites, basaltes, etc.) présentent des concentrations faibles en Ca²⁺ et Mg²⁺ et plus chargés en acide silicique.

La phase dissoute des eaux contient une grande variété d'éléments chimiques parmi lesquels :

1- Les ions majeurs : le calcium (Ca^{2+}) , le sodium (Na^+) , le magnésium (Mg^{2+}), le potassium (K^+) , les carbonates (CO_3^{2-}), les bicarbonates (HCO_3^-) , les sulfates (SO_4^{2-}) et les chlorures (Cl^-). Ces éléments sont généralement présents en quantité appréciable, allant du mg.L^{-1} au g.L^{-1} , avec pour ordre d'abondance (Lévêque, 1996): cations : $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$; anions : $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$

2- Les éléments nutritifs, indispensables à la production végétale, présentent des concentrations généralement plus faibles que celles des éléments majeurs (comprise entre le $\mu\text{g.L}^{-1}$ et le mg.L^{-1}) : azote (sous forme d'ammoniac, nitrites, nitrates), phosphore (sous forme de phosphates) et silice (sous forme SiO_2 ou H_4SiO_4).

3- On y trouve également des gaz dissous dont les teneurs sont proportionnelles à la pression partielle de chaque gaz, et inversement proportionnelles à la température : l'azote (N_2), le dioxyde de carbone (CO_2), le dioxygène (O_2), et également le méthane (CH_4).

4- La phase dissoute renferme de nombreux ligands organiques issus généralement d'activités biologiques. On y distingue des acides organiques de faible taille comme les acides aminés, l'acide acétique, le phénol, mais aussi des ligands macromoléculaires comme les acides humiques et les acides fulviques. Depuis quelques décennies, à ces composés organiques naturels, s'ajoute de nombreux composés organiques synthétiques issus des activités anthropiques (micropolluants).

5- Enfin ce compartiment aquatique renferme également des éléments traces dont les teneurs sont généralement faibles par rapport au sédiment de fond et varient du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$. Leurs concentrations dans la phase dissoute dépendent fortement des conditions physico-chimiques énumérées plus haut.

CHAPITRE II

ZONE D'ETUDE ET METHODOLOGIE

I. CONTEXTE REGIONAL

I.1. Introduction

Les bassins versants de la Gascogne font partie du grand bassin de la Garonne (52 000 km²), dans le Sud-Ouest de la France (Figure 11). Cette région située en grande partie sur la rive gauche du fleuve Garonne, à l'Ouest de Toulouse, couvre une superficie d'environ 4200 km². Elle comprend : dans sa partie Sud et Est le département de la Haute Garonne ; dans sa partie Nord-Ouest, Ouest et Centrale, le département du Gers ; dans l'extrême Nord-Est, le département du Tarn et Garonne ; au Sud-Est l'Ariège,; et au Sud-Ouest, les Hautes Pyrénées. Les deux grandes agglomérations sont Toulouse (750 000 hab.) à l'Est et Auch à l'Ouest. La région, marquée par une activité agricole importante, a été classée en 1994 par le comité du bassin Adour-Garonne comme zone sensible aux risques d'eutrophisation (Figure 12).

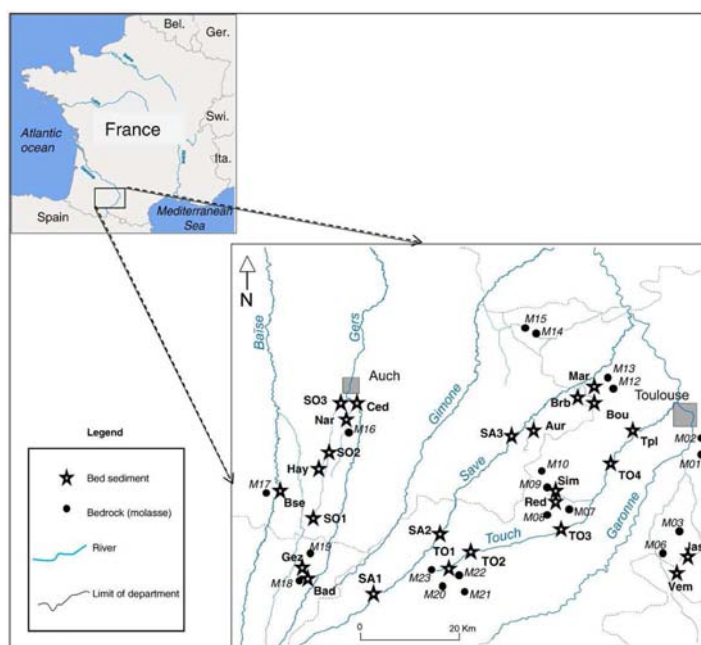


Figure 11 : Situation géographique des bassins versants de la Gascogne (N'guessan et al., 2009)

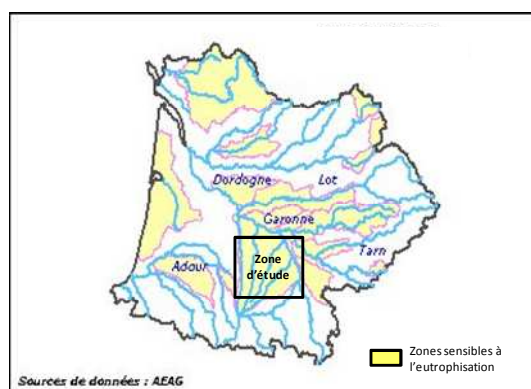


Figure 12 : Zones sensibles à l'eutrophisation dans le bassin Adour Garonne (AEAG, 2007).

I.2. Données climatiques

La Gascogne est soumise à un climat océanique sur sa façade Ouest, caractérisée par un hiver doux et humide, un été sec et chaud, et une pluviométrie comprise entre 700 et 1000 mm par an. L'extrême Sud est marquée par un climat dit de montagnard avec des précipitations abondantes (plus de 1000 mm par an), surtout au printemps et à la fin de l'automne. Enfin, dans la zone des plaines et des collines (en allant vers Toulouse) règne un climat océanique et continental appelé climat toulousain (Brunet, 1965). Il se caractérise par des hivers doux et humides et des étés chauds et secs avec parfois de violents orages. Les précipitations varient entre 600 et 750 mm par an. Généralement la pluviométrie régionale connaît, pendant l'année, trois maxima: janvier, mai et octobre.

La température moyenne annuelle est comprise entre 12 et 13°C, avec janvier comme mois le plus froid, (moyenne varie entre 5 et 6°C) et août comme mois le plus chaud, (moyenne comprise entre 20 et 21°C).

Les vents dominants sont le vent d'Ouest à Sud-Ouest et le vent d'autan caractérisé par un flux d'Est à Sud-Est. Ce dernier constitue un élément fondamental du climat de la région Toulousaine. On distingue l'autan blanc caractéristique de beau temps et l'autan noir qui précède la pluie (Ribeyreix-Claret, 2001).

On constate donc que cette région est soumise à un climat instable qui peut provoquer une grande irrégularité des débits moyens annuels des rivières. Les influences océaniques peuvent provoquer d'importantes crues en hiver et les influences méditerranéennes provoquent en général chaque année, une sécheresse estivale et un étiage prolongé des cours d'eau des plaines (Probst, 1983).

I.3. Caractéristiques topographiques

Comparée aux Pyrénées et au Massif Central, la Gascogne présente des altitudes plutôt faibles, n'excédant pas 500 m (Figure 13). D'un point de vue géomorphologiques, on observe des disparités du Nord au Sud, mais également de l'Est à l'Ouest. L'Est, particulièrement le long de la Garonne, présente des altitudes basses et des paysages moins accidentés. On y rencontre généralement de basses plaines, d'altitudes comprises entre 55 et 100 m, mais également des terrasses alluviales à pentes faibles dont les hauteurs ne dépassent pas 210 m.

Dans le reste de la région, on retrouve des terrains plus ou moins "accidentés" caractérisés par un paysage de coteaux constitués d'une succession de vallons et de collines, interfluves souvent allongées et séparées par des versants à pentes plus ou moins prononcées et des

altitudes comprises entre 250 et 500 m. La dissymétrie typique (forte pente des versants exposés à l'Ouest et pente douce des versants exposés à l'Est) des vallées Gascogne semble résulter de la combinaison des facteurs géologiques (roches tendres et homogènes), tectonique, et climatiques (Enjalbert, 1960). La géomorphologie de la zone souligne la forte dominance des pentes convexo-concaves, raccordées au talweg principal par un fond plat qui supporte les enherbements. On observe que 1/5 des pentes de la zone présente des valeurs supérieures à 15% (Ribeyreix-Claret, 2001).

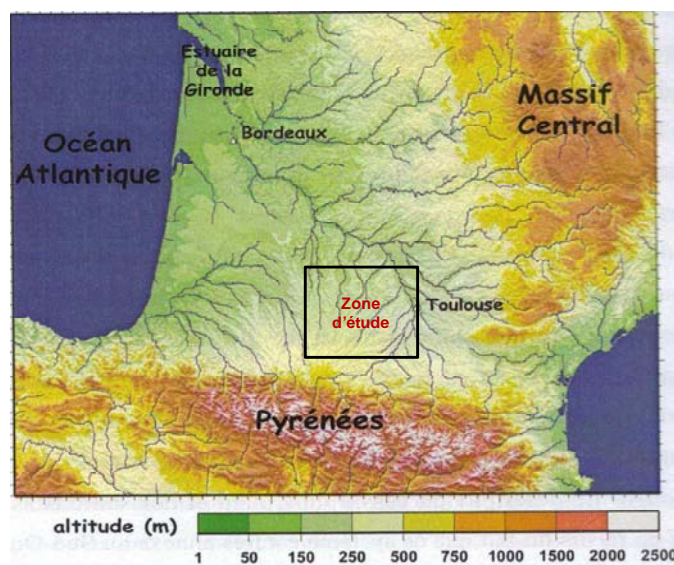


Figure 13 : Topographie du bassin d'aquitaine (Source BRGM).

I.4. Hydrologie

Le réseau hydrographique de la zone étudiée est constitué par un grand collecteur, la Garonne qui est le troisième fleuve Français en terme de débit ($630 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Elle prend sa source en Espagne dans le val d'Aran, dans le massif de la Maladeta au pied du Pic d'Aneto et se jette dans l'estuaire de la Gironde, au niveau de Bordeaux, après un parcours de 523 km. Ce fleuve, qui traverse 6 départements du Sud-Ouest de la France (Haute-Garonne, Hautes-Pyrénées, Tarn-et-Garonne, Lot-et-Garonne et Gironde), reçoit, sur sa rive gauche les eaux de six principaux affluents (Lourge, Touch, Save, Gimone, Gers et Baïse), tous issus du plateau de Lannemezan. Sur sa rive droite, la Garonne reçoit les apports fluviaux de la Lèze, principal affluent de ce côté, également issue du piedmont pyrénéen. En règle générale, les caractéristiques hydrologiques d'un cours d'eau sont liées aux composantes géographiques de son bassin versant : altitude, pluviométrie, nature du sol, végétation, orientation (Gisclard, 1984). Les facteurs topographique et climatique du plateau de Lannemezan jouent un rôle important dans la régulation du régime des rivières de la région. Selon la classification

hydroclimatologique du bassin d'aquitaine établie par Probst (1983), la Gascogne appartient à la zone C appelée zone centrale de plaines, caractérisée par des rivières à régime pluvial et des débits moyens annuels instables variant largement d'une année à l'autre. Ce régime se traduit par un étiage prolongé du mois de juillet au mois de novembre, dû sans doute à l'épuisement des réserves souterraines et à la faiblesse des pluies : les débits d'Août à Septembre représentent presque la moitié de ceux de Janvier-Mars du fait des crues accidentelles rares en été, mais assez fréquentes en hiver (Gisclard, 1984). Après l'étiage, les écoulements reprennent en général au mois de Décembre avec souvent un maximum en Février et parfois au mois de Janvier. Les écoulements d'hiver sont assez irréguliers d'une année à l'autre, mais généralement ils sont encore importants en mai.

I.5. Caractéristiques géologiques et pédologiques

Selon Revel (1982), les formations géologiques rencontrées dans cette région de la Gascogne sont des roches sédimentaires dont la mise en place a débuté à l'Eocène suite à l'émersion de la partie orientale du bassin d'aquitaine. Les séries sédimentaires (molasses) issues de cette émersion, composées principalement d'argilites, de marnes et de calcaires, ont été recouvertes, au Miocène et au Pliocène, par des argiles à graviers formant ainsi de vastes cônes d'épandage de type piedmont. Au Pléistocène, grâce à la réduction de ces cônes d'épandage, les vallées vont être occupées par de grandes rivières en provenance des Pyrénées. Ces dernières vont entailler les terrains molassiques et étaler leurs dépôts, constitués de matériaux alluviaux, sur de vastes surfaces, en l'occurrence sur la rive gauche des cours d'eau. De ces deux phases de dépôts, sont nés deux ensembles de roches sédimentaires : Les dépôts molassiques du tertiaire et les formations alluviales du quaternaire.

1- Parmi les *formations molassiques du tertiaire*, on peut distinguer deux entités:

- Celle caractérisée par une lithologie argilo-calcaire développée sur des marnes plus ou moins argileuses et de profondeur variant de 40 à 100 cm. Elle présente une grande dispersion régionale avec une dominance au centre de la région, mais également au Nord, au Nord-ouest (dans la région d'Auch) et au Sud-Est. Les sols (Figure 14) caractéristiques de cette unité, sont globalement argileux, calcaires ou calciques et portent le nom vernaculaire de " Terreforts". Selon la profondeur d'apparition de la marne, les terreforts superficiels en hauts des versants (la marne apparaît à moins de 50 cm de profondeur) se distinguent des terreforts profonds en bas des versants (la marne apparaît à plus de 50 cm de profondeur). Leur

perméabilité est moyenne, de même que la fraction organique (2,3 à 2,5%). Ces sols en situation de pente, de 5 à 15% ne souffrent pas d'excès d'eau généralisés, sauf accident topographique ponctuel. Leur drainage n'est donc pas nécessaire ou alors de manière localisée.

- la seconde entité est localisée au pied des Pyrénées, au Sud-Ouest de la Gascogne. Elle est constituée de dépôts molassiques non calcaires, argileux ou argileux-caillouteux. Les sols issus de ces formations sont bruns acides (brunisol) à bruns lessivés (néoluvisols), limoneux-argileux à argileux. Au sommet des buttes, l'argile molassique de la roche mère apparaît à faible profondeur et la texture de surface est argilo-limoneuse. Sur les versants longs à pente douce, l'argile de la roche mère apparaît plus profondément, environ 50 cm, et la texture de surface est limono-argileuse. Au pied des versants et sur des portions de très faible pente, on retrouve les colluvions non calcaires dont la texture de surface compte moins de 20% d'argile. Ces sols sont perméables sur une profondeur importante et l'argile n'apparaît que vers 90 à 100 cm. Ils favorisent donc le stockage de grandes quantités d'eau et rendent le drainage nécessaire. La teneur en matière organique est généralement faible et inférieure à 1,8% (Revel, 1982).

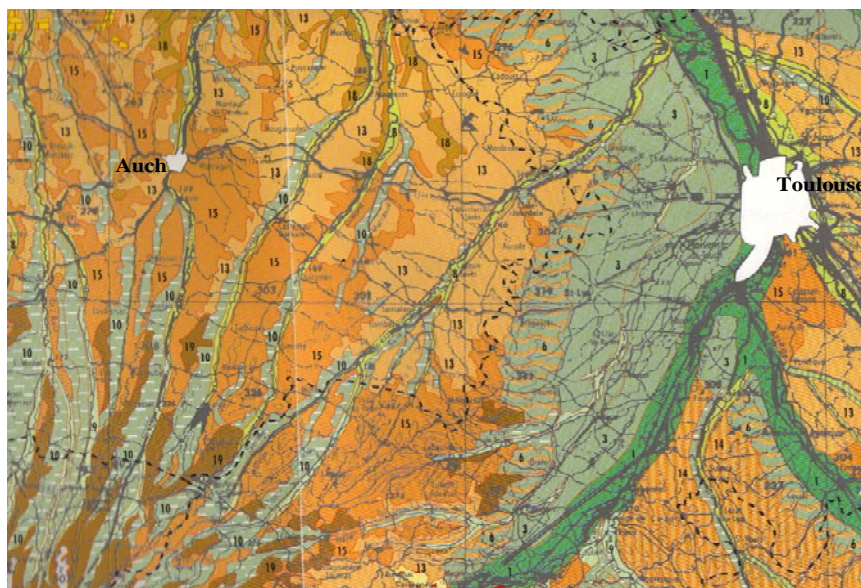


Figure 14 : Les grands ensembles pédologiques de la Gascogne (Chambre régionale d'Agriculture de Midi-Pyrénées, 1995)

Sols à Substrat alluvial (quaternaire)

- 1 : Sols sablo-limoneux à limono-argilo sableux, graveleux et caillouteux
- 3 : Boulbènes limoneuses
- 6 : boulbènes limono-argileux et caillouteux
- 8 : Sols alluviaux argileux et calcaires
- 9 : Sols alluviaux non calcaires
- 10: Sols hydromorphes limoneux

Sols à substrat molassique (tertiaire)

- 13 : Sols argileux calciques (Terreforts)
- 15 : Sols argilo-calcaires
- 18 : Sols limono-argileux à argileux
- 19 : Sols limono-argileux plus ou moins caillouteux

--- Limite départementale

2- Les formations alluviales du quaternaire sont localisées aux abords des rivières, en zone inondable ou non, principalement sur les rives gauches de la Garonne et des rivières du plateau de Lannemezan. On y rencontre généralement des dépôts composés de cailloutis ou sables recouverts de sédiments limoneux à argileux. Dans cet ensemble on distingue :

- majoritairement, des terrasses alluviales marquées par des sols hydromorphes et lessivés, appelés localement "Boulbènes". Ils se caractérisent par une faible perméabilité et par un horizon de surface limoneux, recouvrant des horizons argileux ou argilo-caillouteux. Cet horizon de surface présente une profondeur variable distinguant ainsi les boubènes profondes des boubènes superficielles. En profondeur l'horizon est argileux, de structure plus fine et plus compacte, il est moins perméable que l'horizon de surface. De manière générale les sols boubènes ont une faible perméabilité et présente des taux de matière organique faibles (0,5 à 2%).
- à l'inverse de ces derniers, les sols des plaines, moins étendus et localisés uniquement dans les zones inondables des cours d'eau, et qui sont souvent perméables, peu acides et plus ou moins calcaires. Ces sols peuvent présenter de forts taux de matière organique (4 à 6%) s'ils sont couverts de prairies permanentes, ce taux décroissant très vite avec la profondeur.

Globalement dans les sols de la Gascogne, le calcaire contient essentiellement de la calcite, par contre la dolomite est relativement rare (Crouzel et Meyer, 1975 ; Barlier, 1977). Selon Revel (1982), la roche molassique de cette région présente des teneurs très variables en calcite, tant horizontalement que verticalement. Les faciès les plus sableux sont les moins carbonatés et les teneurs en CaCO_3 sont comprises entre 1,7 et 31,4%.

Parmi les minéraux argileux des sols formés sur ces molasses, les plus abondants sont les smectites (Barlier, 1977 ; Revel, 1982). Le pH de ces sols varie entre 5,5 et 8,5, avec des valeurs plus élevées pour les horizons calcaires, et des pH faibles (inférieurs à 7) dans les horizons éluviaux des sols bruns lessivés. Toujours selon les travaux de Revel (1982) la capacité d'échange cationique de ces sols varie de 9,7 à 26,2 meq pour 100g de terre fine. Elle est généralement saturée (ou proche de la saturation) à plus de 95% par Ca et Mg, soit naturellement, soit à la faveur de travaux agricoles tel que le chaulage. Parmi ces deux cations, le calcium est l'ion dominant à plus de 58% et est présent en plus grande proportion dans les horizons superficiels. Le magnésium joue un rôle antagoniste obligatoire de celui du

calcium et se retrouve largement dans les horizons d'accumulation des argiles. Les cations monovalents, K et Na, ne constituent qu'une faible part (inférieure à 5%) de l'ensemble des cations échangeables. Le pH, rarement très acide, et les faibles teneurs en matière organique ne sont pas des facteurs favorables à la mobilité du fer et du manganèse. Le fer est mis en mouvement le long des fissures structurales, colonisées par les racines et qui favorisent le passage des solutions.

I.6. Caractéristiques Agro-Paysagères

L'agriculture est la principale activité économique de cette région, avec plus de 75% d'occupation de la surface totale, essentiellement dominée par les cultures céréalières (maïs et blé). Cependant, suivant la topographie et le type de sols on observe quelques disparités (Chambre Régionale d'Agriculture de Midi-Pyrénées, 1995).

- A l'Est, plus particulièrement sur la rive gauche de la Garonne, entre Martres-Tolosane et la Save, on observe un paysage agricole ouvert, dont la superficie est comprise entre 57 et 71% de la surface totale. Généralement les grandes cultures dominent à plus de 70% de la superficie agricole. Les prairies et les activités d'élevage sont plus présentes au Sud qu'au Nord de cette zone où se trouve une grande forêt domaniale (forêt de Bouconne). Les bois et bosquets se situent sur les pentes les plus fortes, mais également dans le lit majeur de la Garonne, fréquemment inondé. Enfin on note une forte densité d'irrigation ainsi qu'un habitat mixte composé de hameaux, de villages et de fermes dispersées.

- Le Centre et le Nord à forte empreinte agricole avec des superficies avoisinant les 82% de la surface totale, et où dominent largement les grandes cultures à plus de 80%. La surface boisée est faible : il n'y a pratiquement pas de massif forestier. L'habitat est mixte et les bâtiments des exploitations agricoles sont dispersés au milieu des terres.

- L'Ouest, plus particulièrement dans la région d'Auch, est marqué par un paysage parsemé de bosquets et bois situés sur les plus fortes pentes. On observe des prairies permanentes sur les fortes pentes difficiles à exploiter. Les hauts des coteaux ainsi que les fonds de vallons sont occupés par des cultures. Généralement la zone est couverte à 71% par les activités agricoles dont 61% de grandes cultures.

- Le Sud, marqué par de fortes pentes, est dominé largement par des bois, des forêts, et accessoirement par des prairies permanentes. Dès que la pente s'atténue, on trouve des zones agricoles où toutefois les prairies dominent par rapport aux cultures : ces zones sont plus fréquentes sur les coteaux interfluviaux au Nord du plateau de Lannemezan.

Dans l'ensemble on constate que les exploitations agricoles de la région sont dominées par les grandes cultures qui sont généralement établis dans les zones de faibles pentes, tandis que les exploitations de polyculture-élevage (bovins viande ou lait, volailles, porcs), moins répandus, sont installés sur les coteaux plus pentus. Parmi ces cultures dominant en hiver le blé, en été le maïs et le tournesol dont les proportions atteignent des niveaux élevés les années où la pluviométrie rend difficile l'implantation des cultures d'hiver et où les aides compensatoires sont favorables. A côtés de ces trois cultures on retrouve, en proportion moindre, l'orge, le sorgho et le colza dont les superficies n'ont cessées de diminuer depuis l'instauration de la PAC (Politique Agricole Commune). On y rencontre, généralement, deux types de rotation suivant le climat et la situation politico-économique de l'année:

- une rotation, avec le blé comme culture principale, est pratiquée sur des sols argilo-calcaires pendant deux ou trois ans : blé-orge-colza ou blé-orge-tournesol
- une autre rotation, avec le maïs pour culture principale, est pratiquée essentiellement sur des brousses et des alluvions de basses terrasses: deux à trois ans de maïs qui se succèdent à d'autres cultures (blé, tournesol, sorgho).

Suivant le couvert végétal cultivé, l'année agricole de la région peut être divisée en trois périodes bien distinctes (Decroux, 1997, Ribeyreix-Claret, 2001) : (i) la période d'octobre à janvier est généralement marquée par un couvert végétal très peu important. Seul le colza, localisé sur un nombre restreint de parcelles, assure un couvert notable en début d'hiver ; (ii) de février à mai, les céréales d'hiver, en pleine croissance végétale, occupent en moyenne plus de 50% de la superficie agricole des bassins versants ; et (iii) de juin à septembre, l'ensemble des terres agricoles est mis en culture. Les céréales d'hiver sont en fin de végétation, et les cultures d'été (tournesol ou maïs) sont semées depuis le mois d'avril (voir début mai).

Les exploitations de grandes cultures ont généralement entraîné les remembrements des parcelles, l'arrachage des haies, l'arasement des talus, le déboisement et le défrichement, la mise en culture des vieux chemins et la fermeture des fossés remplacés par des drains enterrés. Tout ce chamboulement n'est pas sans conséquence sur le comportement hydrologique des versants. En effet, au printemps, saison où le risque d'épisodes orageux est le plus important, les lits de semence des cultures d'été sont très sensibles à la dégradation structurale des sols sous l'action des averses intenses, et donc du ruissellement superficiel (Ribeyreix-Claret, 2001). En saison froide, des épisodes pluvieux prolongés saturant les sols encore mal protégés par les cultures d'hiver. Il s'en suit un écoulement superficiel sur les versants, qui participe à la montée en crue des ruisseaux.

Selon l'Union des Industries de la Fertilisation (2002), l'utilisation des fertilisants azotés, en Haute Garonne, a atteint des valeurs plus élevées que la moyenne régionale et nationale. Aussi en 1995, dans la région, les deux tiers des boues produites par les stations d'épuration urbaines ont été éliminées par l'épandage soit près de 50 000 tonnes de matières sèches riches en matière organique et en éléments traces (Agence de l'Eau Adour Garonne, 2000). De plus, parallèlement à l'apport croissant de produits chimiques, l'irrigation et les réseaux de drainage ont été respectivement augmentés de 30% et de 20% en Haute Garonne (DDAF, 2001) au cours de la période 1988-2000. Or, l'irrigation accélère le lessivage des sols et la lixiviation des intrants chimiques agricoles vers les eaux souterraines et les rivières.

I.7. Erosion hydrique

L'érosion globale d'une région, exprimée par la quantité de matériaux exportés, peut se mesurer à partir du débit solide des rivières. Après une étude détaillée du bassin de la Garonne, Probst (1983) montre d'une part, que l'érosion mécanique de la région est anormalement accélérée par la mise en cultures des terres et d'autre part, que la dégradation spécifique moyenne régionale est environ de $20,5 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ soit une réduction des sols de $14\mu\text{m}/\text{an}$. Comparée à d'autres bassins versants en Europe, en dehors des régions montagneuses tels que le Rhône ($318 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$), la Gascogne présente une érosion relativement élevée du fait des pratiques culturales mises en œuvre dans cette région au substrat relativement imperméable et localement affleurant, où nombreuses sont les pentes à valeur forte, et où s'inscrivent des talwegs secondaires qui concentrent les eaux pluviales. Généralement le ruissellement superficiel, diffus et concentré dans la région intervient régulièrement en hiver sur les parcelles emblavées, lorsque l'abondance pluviométrique conduit les sols à saturation. Les talwegs secondaires ainsi que les traces des semails et de roues sont autant de voies privilégiées du ruissellement. En amont des pentes, les eaux s'accumulent sur des surfaces imperméabilisées par la structure de tassement des sols engendrée par les traces des roues perpendiculaires à la pente et également par la croûte de battance due à la dégradation de la structure superficielle. Au printemps l'intensité et la durée des averses peuvent plus ou moins dégrader la structure du sol et occasionner la mise en place d'importants ruissellements.

L'érosion de la région, en l'absence d'orage au printemps, est donc largement dominée par les dégradations hivernales des semis de cultures de blé et d'orge. En revanche, lorsque l'année est marquée par des événements climatiques majeurs au printemps, l'essentiel des apports de

particules aux cours d'eau, mais également une part importante des exportations annuelles est dominée par l'érosion sur les semis de tournesol, en aval desquels la charge érodée s'étale dans les bandes enherbées, se déversant dans le lit des cours d'eau quand l'herbe ne parvient pas à retenir la coulée de boue (Ribeyreix-Claret, 2001).

Généralement, l'érosion chimique et l'érosion mécanique sont deux mécanismes concurrentiels, l'un correspondant à un approfondissement des profils pédologiques, l'autre à un décapage qui tend, en surface, à réduire l'épaisseur des sols. Dans la région, l'érosion chimique est deux à trois fois supérieure à l'érosion mécanique et provient en grande partie de la dissolution des carbonates et de l'altération des silicates (Probst, 1983). Elle est responsable du transport du calcium, du magnésium, du sodium et des carbonates vers les cours d'eau, tandis que la silice, l'aluminium, le fer et le titane sont évacués par l'érosion mécanique. On note également que le phosphore et le potassium qui sont notamment apportés par les fertilisants, sont peu mobilisables et que l'érosion mécanique est responsable de 70% du total des pertes de ces deux éléments. En solution, les deux espèces dominantes sont à 80% le HCO_3^- et le Ca.

I.8. Les activités industrielles de la région

Malgré la forte activité agricole dans la région, nous observons quelques zones industrielles notamment aux alentours de Toulouse, mais aussi dans le Sud de la zone d'étude où la géomorphologie constitue un frein pour les grandes cultures (Figure 15). En dehors de ces deux zones, le reste de la région présente peu d'activités industrielles.

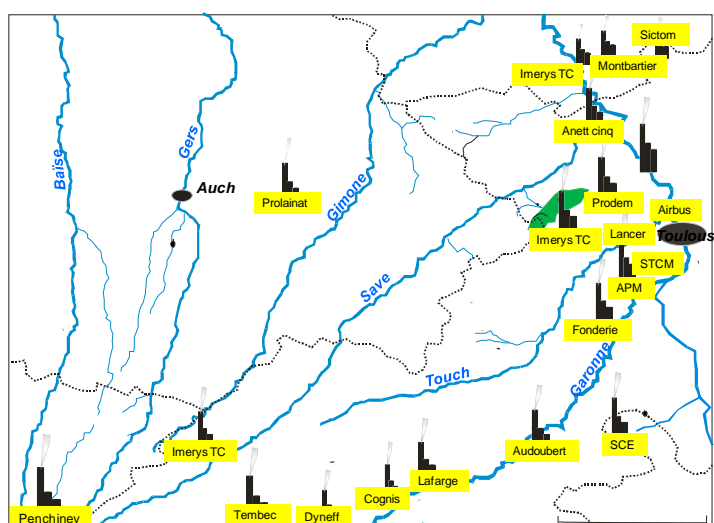


Figure 15 : Carte géographique des principales activités industrielles de la Gascogne.

Parmi ces industries, on en dénombre quelques unes qui pourraient constituer des points noirs pour la pollution atmosphérique locale et régionale:

- **l'usine de Pechiney**, située dans la commune de Lannemezan au Sud-Ouest de la Gascogne, est spécialisée dans la sidérurgie, métallurgie et la cokéfaction. Cette industrie a produit des métaux bruts non ferreux à partir de minerais, de concentrés ou de matières secondaires par procédés métallurgiques, chimiques ou électrolytiques. Selon le ministère de l'écologie du gouvernement Français, cette usine émettait annuellement (car elle a fermé en Février 2008) directement dans les cours d'eau environnants (particulièrement dans la Baise) environ 8 kg d'arsenic et de ses composés. Dans l'air c'est en moyenne 400 tonnes de poussières totales et 480 tonnes d'oxydes de soufre qui étaient émis annuellement.
- Toujours au Sud du secteur, dans la commune de Saint-Gaudens, **l'usine Tembec** spécialisée dans la fabrication de pâte à papier à partir du bois ou d'autres matières fibreuses, constitue également une source d'émissions de polluants dans l'air. En effet, selon l'estimation du ministère de l'écologie, ce sont environ 412 tonnes de poussières totales et 6 tonnes de sulfure d'hydrogène qui sont propulsées chaque année dans l'atmosphère. Dans l'eau, c'est plus de 1480 tonnes de matières en suspension qui ont été rejetées directement, principalement dans la Garonne.
- A Boussens, l'usine chimique et parachimique de **Cognis-Estarac** est spécialisée dans la fabrication de savons, de détergents et de produits d'entretien. Les activités de cette industrie ont occasionné en 2003 et 2004, dans les eaux environnantes, un apport direct respectif de 75 et 57 kg de cuivre. En moyenne, les déchets émis par cette usine contiennent 11 tonnes de chrome et ses composés, 20 tonnes de cuivre et ses composés, 2 tonnes de zinc et ses composés et 5 kg de mercure et ses composés.
- A quelques kilomètres de l'usine de Cognis-Estarac, dans la commune voisine, à Martres-Tolosane, se trouve l'usine de ciments **Lafarge**. C'est une installation destinée à la production de clinker (ciment) dans des fours rotatifs avec une capacité de production supérieure à 500 tonnes par jour, ou de chaux dans des fours rotatifs avec une capacité de production supérieure à 50 tonnes par jour, ou dans d'autres types de fours avec une capacité de production supérieure à 50 tonnes par jour. Ces activités ne sont pas sans conséquence sur l'environnement. En effet, on estime à environ 16 kg de cadmium et ses composés qui sont émis

annuellement dans l'air par cette industrie. Outre Cd, d'autres polluants métalliques tels que le cuivre et ses composés (141 kg/an), le manganèse et ses composés (294 kg/an), et le mercure et ses composés (55 kg/an) sont également émis par Lafarge dans l'atmosphère.

- Enfin à proximité de Toulouse, on dénombre une multitude d'activités industrielles allant des industries moins polluantes en métaux, tels que les traitements de bois, jusqu'aux grandes industries métallurgiques et les industries de traitement de surface, plus émettrices de métaux. Parmi ces dernières on peut citer la **STCM**, située au Nord-ouest de la ville sur la rive droite de la Garonne, qui est spécialisée dans la fusion de métaux non ferreux. Avec une capacité de fusion supérieure à 4 tonnes par jour de plomb et de cadmium, et 20 tonnes par jour pour tous les autres métaux, cette industrie métallurgique émet inévitablement dans l'environnement des quantités plus ou moins importantes de PHE.

Il existe d'autres petites industries (Cf. Figure 15) qui engendrent très certainement des émissions de PHE dans l'atmosphère sans que l'on connaisse le potentiel exact.

En plus de ces activités industrielles, le réseau routier de la région, plus dense autour de Toulouse, comprend quelques grands axes : l'autoroute A 64 reliant Toulouse à Tarbes, la nationale N 124 reliant Toulouse à Auch et une quinzaine de départementales qui empruntent les vallées des cours d'eau dans ce paysage vallonné. Vu que la région, et plus particulièrement Toulouse, connaît depuis quelques années une forte croissance démographique, ces axes sont de plus en plus fréquentés avec des risques de pollutions atmosphériques de plus en plus importants (particulièrement le plomb qui fût longtemps utilisé dans les essences). En plus de la population locale, la région constitue une zone de transit pour de nombreux vacanciers en direction des Pyrénées (en hiver) et de l'Espagne pendant la saison estivale ; augmentant ainsi la fréquentation des routes régionales. A tout cela, il faut ajouter également la forte croissance du transport aérien avec les activités d'Airbus et de l'aéroport de Blagnac.

II. MATERIELS ET METHODES

II.1. Echantillonnage

L'échantillonnage se définit comme une procédure dans laquelle une portion de substance, de matériau ou de produit est prélevée pour fournir un échantillon représentatif de l'ensemble pour les besoins de l'analyse. Cet échantillon peut se décrire selon son état physique (gazeux, liquide ou solide), et d'après sa composition (homogène, par exemple une solution, ou hétérogène, par exemple un sol contaminé). L'échantillonnage ayant en général un but bien précis, la stratégie de prélèvement doit toujours être adaptée aux objectifs de l'étude. En ce qui concerne nos travaux, dont l'objectif est de déterminer les apports des activités anthropiques (dominées principalement par l'agriculture) en PHE dans les cours d'eau de la Gascogne, trois critères vont guider le choix des ruisseaux et des stations de prélèvement : (1) sélectionner des bassins versants représentatifs des disparités régionales, intégrant à la fois sols calcaires et non calcaires ; zones boisées et agricoles ; relief à forte pente et à faible pente ; (2) faire des prélèvements longitudinaux amont-aval de quelques rivières à l'Est, au centre et à l'Ouest de la région ; (3) enfin, s'assurer d'une bonne distribution spatiale des stations de prélèvement sur la zone d'étude, en tenant compte de l'occupation des sols (Figure 16), échantillons sous forêt, échantillons en zones agricoles et échantillons en zones mixtes. Au final, cinq bassins versants ont été sélectionnés pour nos travaux : les bassins du Gers et de la Baïse à l'Ouest, le bassin de la Save au centre et les bassins du Touch et de l'Ariège à l'Est de la Gascogne. Dans ces bassins, 25 stations de prélèvement ont été positionnées sur 17 rivières (Tableau 8).

1/ Prélèvement et conditionnement des eaux de surface

Les prélèvements d'eau sont effectués à l'aide d'un sceau, à partir d'un pont ou d'un endroit qui nous évite de descendre dans la rivière et de troubler l'eau, car la représentativité de colonne d'eau pourrait être influencée. L'eau recueillie est ensuite versée dans des bidons de 2 litres préalablement rincés à l'eau de la rivière. Ceux-ci sont soigneusement fermés et conservés au frais sur le terrain dans une glacière, puis au laboratoire en chambre froide jusqu'à la phase de filtration.

En plus des échantillons d'eau, certains paramètres physico-chimiques (pH, température et conductivité) des cours d'eau gascons ont été mesurés directement sur le terrain. Afin d'éviter une modification significative de ces paramètres due aux échanges éventuelles que pourraient avoir les échantillons avec l'extérieur, ces mesures sont faites sitôt l'échantillon prélevé à l'aide d'un thermomètre à sonde de platine pour la température, d'un pH mètre portable

KNICK 651 étanche équipé d'une électrode combinée pour la détermination du pH, et d'un conductimètre associé à une électrode pour la conductivité de l'eau. Il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre ; deux étalons servent à calibrer l'appareil aux environ de pH 7,0 et 5,0 ou à 9,0 selon le secteur de prélèvement. Ces étalons sont maintenus à la température de la source, et on connaît le pH avec exactitude pour toute température. La lecture se fait immédiatement en terme de pH, à 0,01 unité près. Pour la conductivité, la calibration s'effectue avec une solution étalon de $1278 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$.

2/ Prélèvement des sédiments de fond et de la roche mère

Les prélèvements de sédiments sont réalisés après chaque échantillonnage d'eau, à l'aide de piluliers en plastiques de capacité de 180ml. Les prises sont faites dans les deux premiers centimètres de la couche de sédiments, à des endroits accessibles et présentant une certaine quantité de dépôts fin recouverts par la phase aqueuse. Les piluliers remplis de sédiments sont acheminés au laboratoire et stockés en chambre froide avant séchage dans des boîtes de pétri à température ambiante.

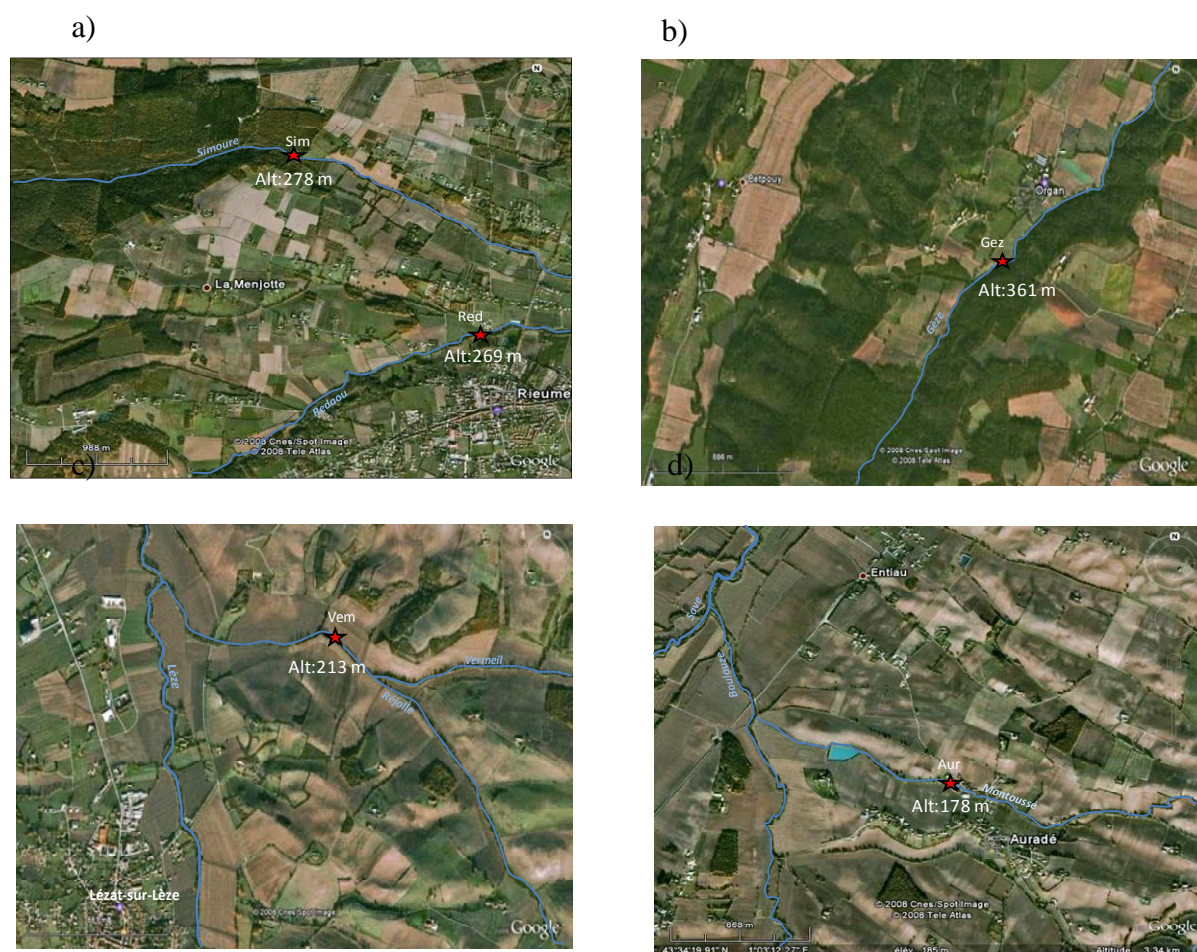


Figure 16 : Positionnement des stations suivant la couverture végétale : a et b, boisées ; c et d, agricoles.

Tableau 8 : Caractéristiques des bassins versants et des stations de prélèvement.

<i>Bassins Versants</i>	<i>Rivière ou ruisseaux</i>	<i>Nom des stations</i>	<i>Altitude m</i>	<i>Latitude Nord</i>	<i>Longitude Est</i>
Save	Save	SA1	305	43,22875	0,65289
		SA2	205	43,35297	0,82164
		SA3	152	43,54163	0,98500
	Montousse	Aur	153	43,56477	1,04175
	Bourbouride	Brb	177	43,63557	1,17276
	Rieu Tord	Bou	227	43,61890	1,19024
	Mérenvielle	Mar	165	43,62635	1,15618
Gers	Sousson	SO1	248	43,38144	0,50517
		SO2	184	43,48357	0,52847
		SO3	137	43,61902	0,57990
	Hay	Hay	190	43,47574	0,52375
	Naroque	Nar	161	43,57402	0,57158
	Cedon	Ced	158	43,57597	0,57238
	Gèze	Gez	361	43,27233	0,48171
	Badet	Bad	306	43,26130	0,50408
Touch	Touch	TO1	309	43,28738	0,83558
		TO2	269	43,32067	0,89420
		TO3	228	43,36497	1,11500
		TO4	182	43,49310	1,23075
		Tpl	162	43,56133	1,29695
	Redaou	Red	259	43,43175	1,10390
	Simoure	Sim	278	43,41960	1,09830
Baïse	Baïse	Bse	170	43,44878	0,41251
Ariège	Vermeil	Vem	213	43,28664	1,37020
	Jasse	Jas	222	43,31729	1,42310

En plus des sédiments de fond, des échantillons de roche mère locale (molasse) ont été prélevés à environ 30 cm de profondeur sur des sites affleurant tels que les talus ou les reliefs où les apports anthropiques sont quasiment inexistantes. Ces échantillons ont été stockés dans des sachets, puis acheminés au laboratoire pour tamisage.

Environ 83 échantillons de sédiments de fond et 75 échantillons d'eau de rivières ont été prélevés au cours de trois différentes campagnes (Février, Mai et Juillet) en 2004, ainsi qu'une vingtaine d'échantillons de molasse en Juillet 2005 (Bur, 2008). Les échantillons prélevés ont subi une série de traitements et d'analyses (Figure 17), au cours desquels nous avons utilisé que du matériel plastique (bidons, piluliers, éprouvettes graduées, pinces, pissettes, boîtes de rangement, tamis en nylon, armature du tamis) pour limiter les risques de contaminations. Ces matériels ont été préalablement lavés à l'HCl 1M pendant 48h minimum, puis rincés 3 fois à l'eau Milli-Q avant tout usage.

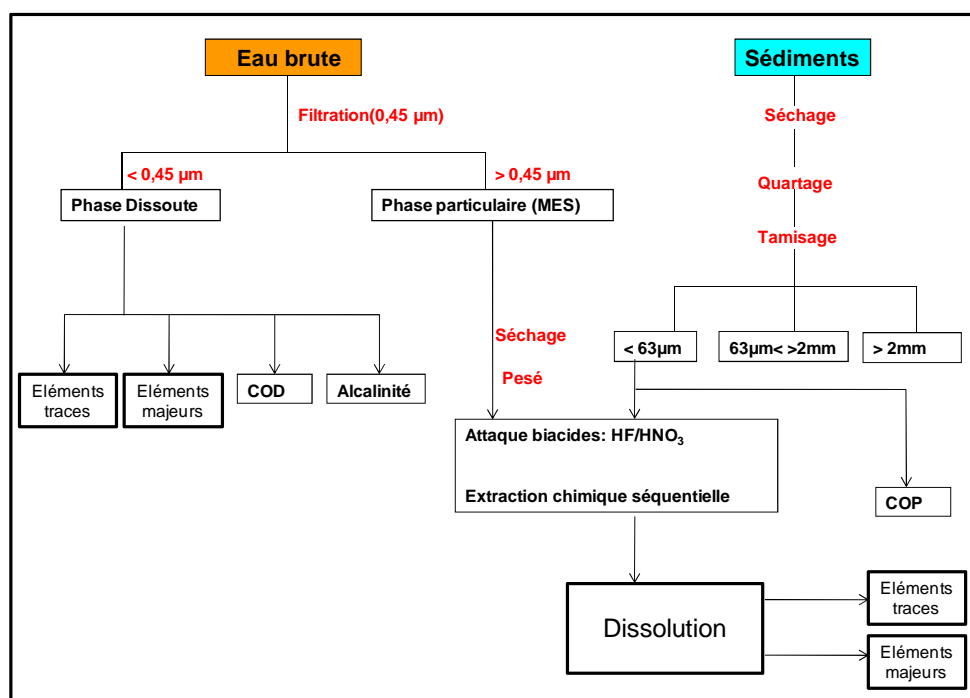


Figure 17 : Différents protocoles de traitement et d'analyse des échantillons prélevés dans les bassins gascons.

II.3. Traitement physique des échantillons

Les dosages d'éléments traces dans l'eau nécessitent, au préalable, la filtration de la solution pour supprimer toute suspension susceptible de contenir des contaminants organiques hydrophobes et des métaux traces dont les teneurs sont souvent plus de 1000 fois supérieures à la concentration dans la phase dissoute (Quevauviller, 2006). Nos échantillons d'eau ont donc été filtrés grâce à des filtres MILLIPORE de porosité 0,45 µm qui est une barrière arbitraire internationale permettant de distinguer la phase dissoute (<0,45 µm) de la phase particulaire (> 0,45µm). Les filtres sont préalablement trempés pendant 3 jours dans du HCl (25%) et abondamment rincés avec de l'eau déminéralisée avant leur emploi. Les filtrats sont ensuite récupérés dans différents piluliers, selon le type d'analyse envisagé. Un traitement à l'acide nitrique bidistillé est réalisé sur les filtrats destinés à la mesure des cations majeurs et des éléments traces. Cette acidification est fortement recommandée et permet ainsi d'éviter les précipitations, les phénomènes d'adsorption/désorption à partir des colloïdes, ou d'autres réactions d'ordre biochimique. De même le filtrat destiné à la mesure du COD subit un traitement à l'acide chlorhydrique pour bloquer l'activité bactérienne. Les échantillons sont conservés entre 3 et 5°C à l'abri de la lumière.

A l'aide de boîtes de Pétri en pyrex, les échantillons de sédiments sont séchés à l'air ambiant (20°C) dans une salle propre pendant environ trois semaines. Ils sont ensuite délicatement homogénéisés dans un mortier en agate, en veillant à ne pas altérer les grains. L'ensemble issu du mortier est quarté puis tamisé à l'aide de tamis en nylon pour obtenir 3 fractions : la fraction $< 63\mu\text{m}$; la fraction comprise entre $63\mu\text{m}$ et 2mm et enfin la fraction $> 2\text{mm}$. La fraction des limons et argiles ($< 63\mu\text{m}$) a été choisie pour les analyses car les particules fines sont des cibles privilégiées pour l'adsorption des éléments naturels et plus particulièrement pour les éléments traces en raison de leur grande surface spécifique et de leurs grandes forces d'attraction ionique (Probst et al., 1999).

II.4. Minéralisation des phases solides

La plupart des analyses s'effectuent sur des solutions de l'analyte. Alors que certains échantillons se dissolvent facilement dans l'eau ou dans des solutions aqueuses des acides ou des bases courantes, d'autres nécessitent des réactifs puissants et un traitement rigoureux. Parmi tous les réactifs et les techniques disponibles pour décomposer et dissoudre des échantillons analytiques, le meilleur choix assure la réussite d'une analyse, surtout si elle implique des matériaux réfractaires ou si l'analyte est à l'état de traces. Les techniques de solubilisation les plus couramment utilisées sont la fusion alcaline, l'attaque biacide, et l'attaque triacide. Dans les attaques acides, les réactifs les plus courants sont l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide perchlorique et l'acide fluorhydrique. L'HCl concentré est un excellent solvant pour les échantillons inorganiques cependant les interférences causées par les ions poly-atomiques tels que ArCl , ClO et ClOH au cours des analyses à l'ICP-MS font que son utilisation mais également celle de HClO_4 est à éviter (Marin, 1998). De plus les hautes températures nécessaires à son évaporation provoque la perte d'une part des éléments traces volatiles. L'acide nitrique concentré et chaud est un oxydant puissant qui dissout tous les métaux usuels, à l'exception de l'aluminium et du chrome qui sont passivés par ce réactif, suite à la formation d'un oxyde superficiel (Skoog et al., 1997). L'HF est surtout utilisé pour décomposer les roches et les minéraux silicatés lors du dosage d'espèces autres que la silice. En effet l'acide fluorhydrique entraîne lors du traitement la disparition du silicium sous forme de tétrafluorure. Une minéralisation plus rapide peut parfois être obtenue en utilisant des mélanges d'acides et des réactifs oxydants tels que l'eau régale (un mélange qui contient trois volumes d'acide chlorhydrique concentré pour un volume d'acide nitrique concentré) et l'eau oxygénée. L'eau régale peut entraîner la sous-

estimation des concentrations de certains éléments comme Cr, Cd, Ni, Zn, Cu et Pb (Hernandez, 2003), en revanche l'eau oxygénée mélangée à l'acide nitrique augmente leur pouvoir de dissolution et accélère l'oxydation des matières organiques présentes dans l'échantillon. D'après Hoenig (2001), l'acide perchlorique est très efficace dans la destruction de la matière organique. Cependant son mélange avec l'acide nitrique peut entraîner l'évaporation de celui-ci avant que l'oxydation des matières organiques ne soit complète (Skoog et al., 1997).

En raison de ce qui précède, mais également de la nature des éléments que nous souhaitons doser et des caractéristiques pédologiques générales de la région (faible teneur en matière organique), nous avons décidé de tester la méthode **biacide** en choisissant HF, HNO₃ et H₂O₂ comme réactifs pour minéraliser nos échantillons. Alors que le couple HNO₃-HF permet une digestion plus facile et rapide de la partie minérale des sédiments, l'eau oxygénée (H₂O₂), quant à elle, aide à la destruction de la matière organique. Pour cette attaque, la salle blanche du LMTG (Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie) nous a servi de cadre de travail et des flacons en téflon (savillex) ont été utilisés comme matériels de digestion. Dans ces savillex, on met environ 100 mg de la fraction < 63 µm et 1,1ml de réactifs (0,5 ml de HF et 0,6 ml de HNO₃), l'ensemble est chauffé à 90°C sur des plaques durant une nuit. Après évaporation de ce mélange on y ajoute environ 2ml de H₂O₂ (par rajouts successifs de 0,5 ml entre ces rajouts), puis on le laisse agir à froid sur la plaque. L'attaque est considérée comme terminée quand la solution présente une certaine limpidité et dépourvue de particules. Enfin, il s'en suit une évaporation puis une dissolution et une acidification à l'HNO₃. La solution obtenue est conservée au réfrigérateur pour analyse.

La technique biacide utilisée ne nous permet pas de doser la silice du fait de sa destruction par le fluor. On a donc eu recours à la technique de **fusion alcaline** plus efficace pour la décomposition de matériaux inorganiques du fait de la température élevée requise pour son utilisation et la forte concentration de réactif en contact avec l'échantillon. Pour la réalisation de cette fusion environ 1 g de sédiment est mélangé à du Na₂O₂ (environ dix fois plus important) dans un creuset en zirconium de 30 ml. Cet ensemble est mis en fusion à environ 1000°C dans un Meker (rouge sombre). Après quelques minutes, la fusion est considérée comme terminée lorsque le produit présente un aspect rouge foncé et limpide. Ce produit est ensuite refroidi et transféré pour dissolution dans un pilulier de 180 ml contenant 50 ml d'H₂O et 10 ml HCl concentré. Le pilulier couvert est conservé, pour analyse, en salle blanche à température ambiante.

II.5. Extractions séquentielles

Les éléments traces sont généralement associés sous différentes formes dans diverses composantes sédimentaires. La nature de telles associations est communément appelé « spéciation ». Dans la littérature différentes techniques de spéciation sont proposées : la mesure directe par EXAFS (Manceau et al., 1992 et 1996 ; Calmano et al., 2001), la séparation physique (Shuman, 1979 ; Ducaroir et Lamy, 1995), l'extraction séquentielle (McLaren et Crawford, 1973a ; Tessier et al., 1979 ; Chang et al., 1984 ; Shuman, 1985 ; Miller et al., 1986 ; Leleyter et Probst, 1999a ; Dollar et al., 2001 ; Hernandez et al., 2003). Les deux premières méthodes s'appliquent généralement pour des échantillons fortement concentrés en éléments traces et présentent des limites de détection relativement élevées (Gomez et Desenfants, 1989 ; Juillot, 1998). Pour ce qui concerne l'extraction séquentielle, généralement, les différents protocoles proposés dans la littérature, dont l'un des plus célèbres est celui de Tessier et al. (1979), n'ont pas été calibrés pour s'assurer de la sélectivité et de l'efficacité de chaque étape d'extraction, de la répétabilité et de la reproductibilité de la méthode. A notre connaissance aujourd'hui seule la méthode d'extraction séquentielle mise au point par Leleyter et Probst (1999a) souligne l'efficacité et la sélectivité de chaque étape, mais aussi la répétabilité (<6%) et la reproductibilité de la méthode. Cette méthode d'extraction séquentielle a donc été appliquée à nos échantillons pour évaluer la distribution des PHE dans les différentes phases sédimentaires des cours d'eau de la Gascogne.

Le principe de cette méthode est basé sur une extraction en sept étapes successives caractérisées par un gradient décroissant de pH : la fraction soluble à l'eau, la fraction échangeable, la fraction acido-soluble, la fraction réduction des oxydes de Mn, la fraction réduction des oxydes de Fe amorphes, la fraction réduction des oxydes de Fe cristallins, et la fraction oxydable. Dans chaque savillex sont placés environ 1g de sédiment auquel on ajoute un réactif adapté à chaque étape, puis l'ensemble est soumis à agitation constante pendant un certain temps (voir Annexe I pour les différents réactifs utilisés, le pH et le temps nécessaires pour chaque étape). A chaque phase la solution est filtrée à l'aide d'un filtre de porosité 0,45 μm , pour séparer le lessivât du résidu qui est rincé deux fois avec 10 ml d'eau déionisée UHP. Le lessivât est destiné à l'ICP-MS pour analyse tandis que le résidu est séché à 40°C pour éviter d'une part, la dilution du solvant suivant et d'autre part, tout développement bactériologique. Il est déconseillé de sécher l'échantillon au delà de 40°C car des risques de transformation du réseau des minéraux argileux pourrait survenir (Rapin et al., 1986). Le résidu séché subit un nouvel ajout de réactif de la phase suivante, et ainsi de suite jusqu'au

terme de la dernière étape où le résidu final est séché et subi une attaque biacide. **La phase soluble** à l'eau permet d'extraire les colloïdes de taille inférieure à 0,45 μm qui pourraient influencer la quantité de cations désorbés par l'étape échangeable. Généralement, la proportion d'éléments lessivés par cette étape est négligeable sauf en cas de présence d'évaporite.

La phase échangeable a pour but d'extraire les cations adsorbés sur les sites à charge permanente, notamment sur les minéraux argileux. Ces derniers font l'objet de nombreuses substitutions à l'intérieur de leur réseau du fait de leur structure en feuillet. Ces réactions occasionnent généralement un déficit de charge positive à la surface de ces minéraux où des cations vont ensuite se fixer pour combler et neutraliser ces sites à charge permanente. Le réactif utilisé pour extraire ces cations adsorbés, principalement des complexes de sphère externe, est le nitrate de magnésium qui a la particularité d'être bon échangeur sans apport d'anion complexant. En effet les cations qui forment des complexes de sphère interne sont difficilement désorbables et sont par conséquent considérés comme résiduels. Les réactions de la phase échangeable se déroulent à pH 5 car à ce pH acide on est certain de désorber les cations échangeables sans dissoudre d'autres fractions de l'échantillon, mais également de réduire considérablement d'éventuelles réadsorptions des éléments lessivés.

L'acido-soluble est la phase qui contribue à la dissolution des carbonates généralement reconnus pour leur affinité avec certains PHE tels que le cadmium (voir paragraphe plus haut). Le réactif le plus couramment utilisé pour cette réaction est un mélange d'acétate de sodium et d'acide acétique, à pH 4,5. Selon Leleyter et Probst (1999) cette étape est sélective car n'engendre pas la destruction des autres phases d'adsorption.

Les phases réductibles conduisent à la mise en solution des PHE associés aux minéraux réductibles des sédiments (notamment les oxydes de fer et de manganèse). La réduction de l'oxyde de manganèse s'est faite à l'aide de chlorure d'hydroxylammonium, tandis que celle des oxydes de fer a été possible grâce à un mélange d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium pour les formes cristallines, et un autre mélange (acide oxalique + d'oxalate d'ammonium + acide ascorbique) pour les formes amorphes.

La phase oxydable est caractérisée par une réaction d'oxydoréduction qui permet de libérer les PHE associés aux composés oxydables notamment la matière organique qui est reconnue pour son pouvoir complexant à l'égard des polluants métalliques (paragraphe précédent). Les réactifs utilisés pour cette étape sont l'eau oxygénée pour la destruction de la matière organique, l'acide nitrique qui permet d'éviter une reprecipitation des hydroxydes

métalliques, et enfin l'acétate d'ammonium pour empêcher l'adsorption des métaux extraits sur les sédiments oxydés. Selon Leleyter (1998), ces réactifs sont efficaces à 76% sur des feuilles entières et à 78% sur de l'humus. Cependant, elle considère cette étape efficace pour des études comme la notre, car malgré la destruction partielle de la matière organique, les liaisons retenant les métaux sont les premières à être détruites.

La minéralisation de **la fraction résiduelle** permet de libérer les éléments fortement liés au réseau et ceux ayant pénétrés à l'intérieur du réseau qui est généralement insensible aux agressions chimiques lors des sept étapes décrites ci-dessus. Nous avons utilisé l'attaque biacide décrite plus haut pour cette solubilisation du résidu. La somme des éléments extraits au cours des 6 premières étapes constitue la fraction non-résiduelle.

II.6. Méthodes analytiques

Les analyses chimiques ont été effectuées au Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (ECOLAB) à L'ENSAT pour le dosage des éléments majeurs, à l'Université de Bordeaux (EPOC) pour le carbone organique particulaire, et au Laboratoire des Mécanismes et des Transferts en Géologie (LMTG) de Toulouse pour le reste des analyses.

Les résultats d'une analyse sont incomplets sans une estimation de leur fiabilité car il est impossible d'effectuer une analyse chimique qui soit exempte d'erreurs ou d'incertitude. Il existe trois types d'erreurs couramment rencontrées lors des expériences : (i) **les erreurs instrumentales** causées par les imperfections des dispositifs de mesure et par l'instabilité de leur alimentation ; (ii) **les erreurs dues à la méthode** qui résultent du comportement chimique ou physique non idéal des systèmes analytiques ; (iii) **les erreurs personnelles** dues au manque de rigueur, à l'inattention ou à l'inexpérience de l'expérimentateur.

Pour la détection et la correction de ces erreurs il est souhaitable : (i) d'étalonner régulièrement l'équipement et de mesurer l'écart type (précision analytique) car la réponse de la plupart des appareils peut changer au cours du temps à cause de l'usure, de la corrosion ou du mauvais entretien ; (ii) d'analyser des matériaux de référence étalons qui contiennent un ou plusieurs éléments dont on connaît la concentration exacte ; (iii) de doser des blancs (solution contenant le solvant et tous les réactifs utilisés lors d'une analyse, à l'exception de l'échantillon) car les blancs révèlent des erreurs dues à des contaminants interférents, provenant des réactifs et des récipients utilisés pour l'analyse ; (iv) quant aux erreurs personnelles, elles peuvent être minimisées en travaillant avec soin et rigueur et après formation préalable.

II.6.1. Dosage des éléments traces

Les solutions obtenues par minéralisation ou par filtration ont été analysées à ICP-MS au LMTG. Avant tout dosage d'éléments traces à l'ICP-MS, quelques gouttes de standard interne (Indium/Rhénium) sont ajoutées aux échantillons pour s'affranchir des effets de matrice (baisse de la qualité du signal) et des dérives temporelles liées à la machine. Le principe de cette machine est la suivante : les échantillons disposés sur un passeur automatique, sont introduits par un micro nébuliseur sous flux d'Argon dans une chambre de Scott, les micro-gouttes y sont isolées avant leur injection dans la torche à plasma. La torche provoque l'ionisation des métaux (sous forme d'oxyde MO^+ ou d'ion libre M^{2+}). Le flux d'éléments est ensuite écrêté par son passage dans deux cônes. Le flux traverse ensuite les lentilles ioniques qui dévient les ions et stoppent les photons avant de pénétrer dans le filtre quadripolaire où les éléments sont triés selon leur charge et leur masse atomique grâce à des variations du champ électrique appliqué entre les différents pôles. Le détecteur reçoit, en fonction du nombre de coups détecté, un signal qui est proportionnel à la concentration. L'efficacité du protocole d'attaque et de filtration a été évaluée respectivement à l'aide d'un sédiment de ruisseau certifié (STSD-2) et d'une solution de rivière certifiée (SLRS-4). Tous ces matériaux de référence ont été traités identiquement et dans les mêmes conditions que nos échantillons. En plus de ces matériaux, des blancs d'attaque acide et de filtration ont également été analysés pour vérifier toute contamination à l'environnement et aux matériels de travail. Enfin, pour la précision analytique, un coefficient de variation a été déterminé pour chaque élément ; coefficient qui se définit comme l'écart type rapporté à la moyenne (Relative Standard Deviation: RSD, en %). Les résultats du STSD-2 analysés, rapportés aux valeurs certifiées (Tableau 9) montrent un recouvrement compris entre 77% et 110%. Les limites de détection et de quantification de l'ICP-MS ont été assez faibles au cours de nos analyses, ce qui est un bon signe pour la qualité des valeurs mesurées sur les échantillons de sédiments. Aussi, les valeurs de la RSD sont inférieures à 5%, à l'exception de Cd qui présente, à l'opposé des autres éléments, des concentrations proches de la limite de détection. Selon Roussiez (2005) et Pekey (2006) cette proximité de ces valeurs pourrait expliquer ce pourcentage élevé de RSD pour Cd. Cette remarque est plus prononcée dans le tableau 10 où les valeurs des concentrations dans la phase dissoute, comparées aux valeurs dans les sédiments, sont généralement très faibles et proches de la limite de détection. On observe donc logiquement dans ce tableau des taux de recouvrement (entre SLRS 4 mesuré et SLRS 4 certifié) et des RSD sensiblement supérieurs à ceux obtenus dans le tableau 9.

Tableau 9 : Précision analytique et reproductibilité du protocole d'attaque biacide des sédiments.

^a Matériau de référence, STSD-2 (Stream sediment from Geological Survey of Canada), ^b Relative Standard Deviation, * non certifié.

Éléments	STSD-2 ^a mesuré ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	STSD-2 ^a certifié ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Recouvrement (Mesuré/Certifié) (%)	RSD ^b (%)	Limite de détection ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Limite de quantification ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Sc	15,6	16	98	2,9	0,167	0,557
Cr	88,9	116	77	3,1	0,049	0,163
Co	19,4	19	102	2,5	0,002	0,006
Ni	58,4	53	110	2,7	0,011	0,035
Cu	44,6	47	95	2,7	0,006	0,020
Zn	252,8	246	103	3	0,187	0,622
As	36,9	42	88	3,2	0,008	0,025
Cs	10,8	12	90	2,9	0,002	0,006
Pb	71	66	108	3,1	0,002	0,005
Cd	0,98	*	-	9,8	0,001	0,004

Tableau 10 : Précision analytique et reproductibilité du protocole de filtration des échantillons d'eau.

^a Matériau de référence, SLRS 4 (Eau du fleuve Saint-Laurent, National Research Council Canada), ^b Relative Standard Deviation, * non certifié.

Eléments	SLRS 4 ^a mesuré ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	SLRS 4 ^a certifié ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recouvrement (%)	RSD ^b (%)	Limite de détection ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Limite de quantification ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Sc	0,662	*	-	5,2	0,47	1,568
Cr	0,358	0,330	108	10,2	0,13	0,432
Co	0,040	0,033	122	6,9	0,005	0,015
Ni	0,713	0,670	106	9,1	0,03	0,095
Cu	1,883	1,810	104	5,1	0,01	0,033
Zn	1,279	0,930	138	4,9	0,03	0,100
As	0,771	0,680	113	4,7	0,07	0,219
Cs	0,007	0,009	78	6,9	0,003	0,009
Pb	0,075	0,086	88	6,7	0,001	0,003
Cd	0,016	0,012	131	15,2	0,008	0,032

II.6.2. Analyse des éléments majeurs

Moins sensible que l'ICP-MS, l'ICP-OES est bien adaptée pour le dosage d'éléments majeurs dont les concentrations sont généralement supérieures à celles des traces. Ainsi la spectrométrie d'émission optique d'ECOLAB à l'ENSAT nous a servi d'instrument pour le dosage des éléments majeurs de nos échantillons. Le principe de cet appareil est basé sur la mesure de l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie moindre. Pour être excité, l'échantillon est dissocié en atomes dans un plasma d'argon entretenu au cœur d'une bobine d'induction parcourue par des courants de haute fréquence qui provoquent des températures très élevées. Les échantillons sont injectés sous forme d'aérosol dans le plasma grâce à un nébuliseur, ils sont dissociés et partiellement ionisés sous l'effet des hautes températures. Lors de l'échauffement thermique, les ions d'argon transfèrent de l'énergie aux atomes des solutions à étudier. L'énergie est libérée sous forme de rayonnement de longueur d'onde et plus précisément sous forme d'un photon de fréquence ν transportant l'énergie $h\nu$. Il s'en suit l'émission d'une onde lumineuse de longueur comprise entre l'ultra violet lointain et le proche infrarouge, caractéristique de l'atome émetteur, traduisant sa transition d'un état excité vers un niveau d'énergie plus bas. Un système optique dispersif sélectionne les différentes raies émises, et un photomultiplicateur mesure l'intensité lumineuse. L'intensité de la raie est une fonction de la concentration de l'élément qui l'a générée. On obtient l'analyse quantitative de l'échantillon par comparaison avec des étalons de concentrations connues.

L'analyse en ICP-OES nécessite la réalisation de standards pour l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Ces standards sont réalisés à partir d'étalons fournis par le fabricant de l'appareil. Les gammes d'étalonnage ont été réalisées en fonction de la concentration des différents éléments à doser et précèdent chaque série de mesures d'échantillons.

II.6.3. Le carbone organique particulaire (COP)

Le COP et le soufre ont été dosés par spectrométrie infrarouge à l'aide d'un analyseur de type LECO CS 125, dont le principe de dosage est basé sur une oxydation des composés organiques contenus dans l'échantillon par combustion à 850°C dans un four à induction sous flux d'oxygène. Ce flux d'oxygène est associé à un catalyseur et assure à la fois la combustion complète du COP en CO₂ et le transport du CO₂ jusqu'à la cellule infrarouge non dispersive. La calibration est faite sur des anneaux d'acier de teneur en carbone organique connue. Environ 1g de sédiment a été nécessaire pour cette analyse.

II.6.4. Le carbone organique dissous (COD)

Avant l'analyse de COD, l'échantillon est d'abord bullé à l'air FID pour dégazer le carbone minéral en CO_2 (milieu acidifié HCl). L'eau filtrée et acidifiée à l'acide chlorhydrique est analysée à l'aide de l'appareil SHIMADZU TOC 5000 pour doser COD. Le principe de cet appareil est basé sur une combustion catalytique à haute température de l'échantillon qui est prélevé de façon automatique par une seringue en verre. Ce dernier injecte l'échantillon dans le tube à combustion rempli du catalyseur d'oxydation où COD de l'échantillon est brûlé à 680°C , puis décomposé en CO_2 qui est ensuite mesuré par un détecteur à infrarouge non dispersif générant un pic dont la surface est proportionnelle à la teneur en carbone organique. Chaque valeur retenue est une moyenne de deux mesures consécutives qui permettent d'apprécier l'erreur analytique. Celle-ci est considérée comme acceptable si la moyenne est inférieure à 10%.

II.6.5. L'alcalinité

L'alcalinité des échantillons d'eau a été mesurée par titration à l'acide chlorhydrique à l'aide d'un titrateur automatique (Titrimo DMS 716, Metrohm). Deux titrations, l'une avec du $\text{HCl}=0,0200 \text{ mol/L}$ et l'autre à HCl titré à $0,001\text{mol/L}$, ont été nécessaires pour mesurer respectivement les alcalinités supérieures à 2meq/L et celles inférieures à 2meq/L . Le principe de cet appareil est basé sur un capteur de tension par l'électrode plongée dans la solution à doser. En fonction de la stabilité du potentiel de l'électrode et de la rapidité d'évolution de la pente de la courbe de titration, le titrateur ajuste le pas de temps et le volume des ajouts successifs. Ce volume ainsi détecté, il est alors facile de déterminer l'alcalinité de chaque échantillon grâce à la formule $\text{Alc.} = C_a V_e / V_o$ où V_e correspond au volume d'acide ajouté à l'équivalence, C_a le titre de l'acide HCl , et V_o le volume de l'échantillon dosé.

II.6.6. Les anions majeurs

Les concentrations en fluorures (F^-), chlorures (Cl^-), bromures (Br^-), nitrates (NO_3^-), phosphates (PO_4^{3-}), et sulfates (SO_4^{2-}) ont été déterminées par chromatographie ionique (H.P.L.C., High Performance Liquid Chromatography) Dionex munie d'une colonne AS4a et d'un passeur automatique AS40. Le principe de dosage de ces éléments par cet appareil est basé sur leur capacité de rétention sur la colonne de résine anionique. Les anions retenus sur la colonne sont ensuite élués avec NaOH . Les temps de rétention de ces éléments sont caractéristiques de chaque anion et la surface des pics est proportionnelle à la concentration.

Le passage d'un étalon tous les 10 échantillons permet de corriger la dérive de la sensibilité de la mesure.

II.6.7. Les cations majeurs

La mesure des cations majeurs a été réalisée par spectrométrie de flamme (Perkin Elmer 5100 PC). Les teneurs en cations alcalins (Na^+ , K^+) sont déterminées en mode émission atomique, celles des alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}) par absorption atomique.

Le principe de ces mesures est le suivant :

- en mode absorption, on crée un faisceau de référence à l'aide d'une lampe émettant le spectre de l'élément à doser (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et d'un monochromateur qui sélectionne la raie spectrale la plus intense. Ce faisceau traverse une flamme portée à 2000°C par combustion d'un mélange air/acétylène dans laquelle l'échantillon à doser est nébulisé. La différence de densité optique entre l'amont et l'aval de la flamme, d'après la loi de Beer-Lambert, est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution.
- en mode émission, on mesure la densité optique (DO) du spectre émis par l'échantillon directement nébulisé dans la flamme sans éclairer celle-ci par un faisceau référence. Cette DO, mesurée par ce même photomultiplicateur, est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Chaque série d'une dizaine d'échantillon est encadrée par des étalons afin de corriger une dérive de l'appareil au cours du temps. L'ajout de Lanthane III est nécessaire pour analyser les teneurs en Mg et Ca, du fait des interférences chimiques existantes entre ces deux éléments dues aux phosphates, aux sulfates, au silicium et à l'aluminium.

II.6.8. La silice dissoute

La silice dissoute a été dosée par colorimétrie automatique grâce à un TECHNICON Auto analyseur II. L'appareil est constitué d'un passeur automatique, d'une canette de prélèvement, d'un système d'injection automatique séquentiel de réactifs (molybdate d'ammonium, acide ascorbique et acide oxalique) et un calorimètre, une interface et un intégrateur. L'échantillon est introduit dans le système d'injection automatique des réactifs. Dans un premier temps, les silicates forment avec le molybdate d'ammonium un complexe silico-molybdique. Puis celui-ci est réduit en « bleu de molybdène » par l'acide ascorbique. Un ajout d'acide oxalique permet d'éliminer les interférences avec les phosphates. Un calorimètre, mesure les variations d'abondance au sein des échantillons (variation de la dureté du « bleu de molybdène »). Ces

variations sont proportionnelles à la quantité de silice totale dissoute dans chaque échantillon. Les hauteurs des pics des échantillons en sortie du calorimètre sont comparées à celles des solutions étalons, pour en déduire leurs concentrations en silice par une simple relation linéaire.

II.6.9. Isotopie du plomb

L'étude des rapports isotopique de Pb est un outil fréquemment utilisé dans le domaine des sciences de l'environnement pour déterminer les différentes sources de contamination en Pb dans les écosystèmes ainsi que leurs contributions respectives (Elbaz-Poulichet et al., 1986 ; Keinonem, 1990 ; Monna et al., 1997 ; Hernandez, 2003). Pour le rapport isotopique en Pb de nos échantillons, nous avons analysé les solutions obtenues par attaque totale, à l'ICP-MS suivant la méthode de Aries et al. (2001). Cette méthode provoque un biais de mesure (dû à l'ionisation par la torche à plasma) qui a été corrigé en intercalant un standard NIST-SRM-981 tous les 5 échantillons. Grâce à l'introduction de l'échantillon en continu, la composition isotopique entrant dans la torche est constante, rendant plus stable le faisceau dans le spectromètre de masse, ce qui permet d'améliorer la mesure. Les résultats bruts concernant les rapports isotopiques du plomb sont sous la forme de nombre de coups par isotope. La méthode utilisée pour la mesure de l'isotope du plomb au cours de cette étude est très rapide (environ 3 mn par échantillon) et donne des précisions globalement satisfaisantes pour notre étude ($RSD < 0,6\%$). Pour cette étude, les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ont été considérés en raison d'une plus grande précision analytique, obtenue à l'ICP-MS. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a été utilisé pour le calcul de la part anthropique en plomb, dans les sédiments, par approche isotopique (voir chapitre IV).

III. Analyse statistique des données

L'étude d'un ensemble de sites, comme les bassins versants gascons, à travers l'évolution spatiale et temporelle de la composition chimique élémentaire des sédiments conduit à l'obtention d'un ensemble complexe de données tridimensionnelles : variables (éléments chimiques), temps (dates de prélèvement), espace (sites d'échantillonnage). Pour décomposer et analyser les aspects spatiaux et temporels d'une base de données de ce type, de nombreuses méthodes statistiques ont été développées. Parmi celles-ci, l'Analyse en Composantes Principales (ACP), permet : (1) de réduire le nombre de variables, et (2) de détecter une structure dans les relations entre variables, ce qui revient à ordonner les variables. Par

conséquent, l'ACP est utilisé comme une méthode de synthèse des données (on dit encore "réduction"), ou de détection de structure. Dans notre cas, nous avons exploité les deux potentialités de cet outil statistique.

L'utilisation de l'Analyse en Composantes Principales implique une stratégie déterminée d'analyse de données. En tout premier lieu, il convient de sélectionner les échantillons (observations) et les variables (éléments, débits, taille des bassins versants...) que nous voulons exploiter conformément à l'objectif fixé.

L'extraction des axes factoriels (encore appelés composantes principales ou plus simplement facteurs) permet d'obtenir une meilleure représentation des distances entre les variables d'une part, et entre les échantillons, d'autre part. L'interprétation des composantes principales extraites comprend généralement deux étapes :

La première consiste à examiner l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points. Cette inertie est estimée par les valeurs propres (encore appelées "eigenvalues" ou variances expliquées). Les pourcentages d'inertie des composantes principales définissent le pouvoir explicatif de chaque facteur extrait. Ils correspondent en effet à la part d'information qui est décrite par chaque composante principale extraite. Pour cette étude, nous avons choisi de n'utiliser que la méthode la plus fréquemment employée, à savoir : le "Kaiser criterion". Ce critère a été proposé par Kaiser en 1961, et montre que dans le cas d'une analyse normée, la moyenne des variances expliquées (λ) est égale à 1. Or, les composantes principales étant par définition une combinaison de différentes variables, seules les composantes principales ayant une inertie supérieure à la moyenne λ sont considérées comme intéressantes ; les autres facteurs "résumant" moins d'une variable ne sont donc pas retenus.

La deuxième étape consiste à examiner les éléments (variables et/ou observations) contribuant à construire et à définir les composantes principales extraites. Ces éléments sont notamment décrits par les graphiques d'influence, les "loadings" (pour les variables) et les "scores" (pour les observations). Les "loadings", ou coordonnées des variables, définissent la contribution de chaque variable à l'inertie d'une composante principale. Autrement dit, ils fournissent une estimation de la participation d'une variable à la formation d'une composante principale. Ces valeurs représentent l'information la plus importante à prendre en considération dans l'interprétation des composantes principales. Pour la construction des ACP, dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le logiciel "R.2.7.1".

En plus de l'ACP, on a utilisé la démarche par régression linéaire sur la base d'un intervalle de prédiction de 95%.

CHAPITRE III

GEOCHIMIE DES COURS D'EAUX DE LA GASCOGNE

I. INTRODUCTION

Dans le chapitre I, nous avons montré, grâce aux résultats de quelques travaux de la littérature, que le comportement des éléments traces dans les systèmes aquatiques est lié à leur caractéristique intrinsèque, mais également aux conditions physico-chimiques qui les entourent. Pour vérifier ces relations dans les cours d'eau de la Gascogne, nous avons couplé, pour ce premier chapitre des résultats, la distribution des PHE de la région à celle de certains éléments majeurs des cours d'eau étudiés. Ceci nous conduira d'une part à établir la typologie des eaux et des sédiments de la Gascogne et d'autre part, à évaluer l'influence de ces éléments majeurs sur le comportement des éléments traces dans les cours d'eau de la région.

II. COMPOSITION DE LA PHASE DISSOUTE

Selon Meybeck (1986), la charge en éléments majeurs dissous d'un cours d'eau dépend des caractéristiques lithologiques du bassin versant qui le draine, des activités anthropiques qui s'y déroulent, mais également de la proximité des eaux marines. Pour évaluer la prédominance de chacune de ces différentes sources sur les eaux de la Gascogne, nous avons considéré, pour cette étude, les éléments majeurs suivants : SiO_2 , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^- , Cl^- et HCO_3^- . Ces éléments représentent généralement près de 99% de la matière minérale dissoute (Livingstone, 1963. Meybeck, 1979). Certains parmi eux (Cl^- et Na^+) sont très sensibles aux apports marins, salage des routes et aux actions agricoles (Haubert, 1975), tandis que d'autres (Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont généralement dominés par la lithologie (Meybeck, 1986 ; Négrel et Deschanps, 1996). De plus, des éléments comme SO_4^- , Cl^- et HCO_3^- jouent un rôle primordial dans la complexation des éléments traces dissous (Sigg et al., 2006).

En plus de ces éléments majeurs nous avons également considéré le pH et le carbone organique dissous (COD) qui sont influencés aussi bien par les caractéristiques naturelles des bassins versants que par les activités anthropiques. Leur influence sur le comportement des PHE dans les systèmes aquatiques est souvent significative.

II.1. pH et alcalinité des cours d'eau gascons

Les eaux de la Gascogne ont globalement un pH alcalin (Figure 18). Les valeurs évoluent de 7,47 (Gez) à 8,11 (SO2) et sont dans la gamme établie par Meybeck (1986) pour les eaux drainant les roches détritiques carbonatées françaises (7,3-8,3). Cette faible variabilité spatiale de pH (0,64 unité) traduit le pouvoir tampon des eaux de la région. Néanmoins on observe une légère augmentation du pH de l'amont vers l'aval des cours d'eau. Les plus faibles

valeurs de pH se trouvent dans la partie Sud-Ouest de la zone d'étude (Gez, Bad et SA1), situés en amont des cours d'eau. La description pédologique de la région au chapitre II, montre que cette partie Sud-Ouest du secteur est relativement moins calcaire que l'ensemble de la région. Ces résultats sont en accord avec ceux de Revel (1982) qui montrent que les sols non calcaires de la région présentent généralement des valeurs de pH moins élevées que les sols calcaires. De plus selon Sigg et al. (2006), le pH des rivières est contrôlé par le pouvoir tampon des eaux, en particulier par CO_3^{2-} et HCO_3^- . Aussi selon Semhi et al. (2000), la forte fertilisation azotée pratiquée sur le bassin de la Garonne contribue à augmenter les taux d'érosion chimique en favorisant la dissolution des carbonates, ce qui a pour conséquence directe de rendre les eaux plus basiques.

Ces valeurs de pH de la région respectent le niveau guide, établi par l'Union Européenne pour les eaux destinées à la distribution pour la consommation humaine, qui se situe entre 6,5 et 8,5. L'alcalinité (capacité de neutralisation des acides) des eaux de surface de la Gascogne varie de 46,77 mg/l à 399,55 mg/l et présente, comme l'ont observé d'autres auteurs (Gorham, 1984 ; Meybeck, 1986), une bonne relation avec le pH ($r^2=0,67$) (Figure 19).

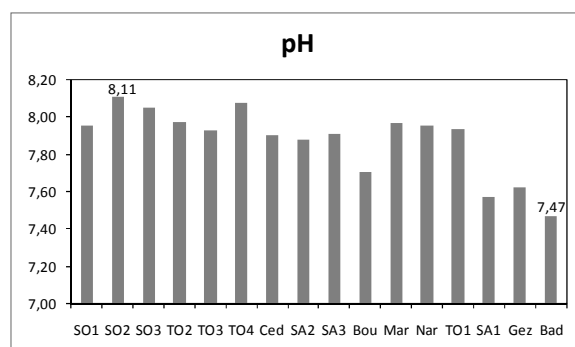


Figure 18 : Variation spatiale du pH dans les eaux de la Gascogne

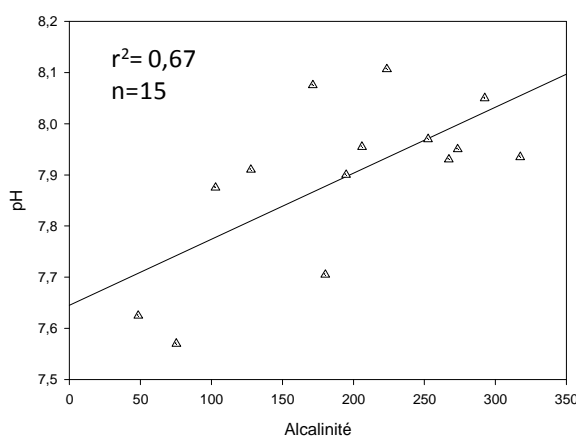


Figure 19 : Relation entre l'alcalinité et le pH des cours d'eau gascons.

II.2. Les teneurs en éléments majeurs

II.2.1. Les cations et anions majeurs

Les cations et anions des cours d'eau de la Gascogne (Tableau 11 et Figure 20) sont, en moyenne, dominés par les bicarbonates (HCO_3^-) et le calcium (Ca^{2+}). Les concentrations de ces deux éléments évoluent respectivement de 0,61 à 6,55 meq.l^{-1} et de 0,74 à 6,25 meq.l^{-1} , et représentent un peu plus de 70% du total des sels dissous (TDS).

Les teneurs en sodium (Na^+), chlorures (Cl^-) et magnésium (Mg^{2+}), en moyenne 3 à 5 fois inférieures à celles de Ca^{2+} et HCO_3^- , varient respectivement de 0,14 à 3,24 meq.l^{-1} , de 0,17 à 5,23 meq.l^{-1} et de 0,14 à 2,62 meq.l^{-1} .

Les éléments les moins abondants (K^+ , NO_3^- et SO_4^-), ont des teneurs inférieures à 1,5 meq.l^{-1} . Le potassium présente des concentrations très faibles, comprises entre 0,01 et 0,15 meq.l^{-1} , tandis que celles de NO_3^- et SO_4^- varient respectivement de 0,08 à 1,04 meq.l^{-1} et de 0,08 à 0,84 meq.l^{-1} . Les faibles valeurs du potassium dans les eaux de la région, sont liées au fait que K^+ est un élément fortement retenu au niveau du sol (Hem, 1970) et sélectivement adsorbé par les minéraux argileux comme les illites et les vermiculites (Kennedy et Malcolm, 1977). De plus, Revel (1982) indique que les cations monovalents, tel que K^+ , ne constituent qu'une faible part (inférieure à 5%) de l'ensemble des cations échangeables des sols de la région. Selon Meybeck (1986), les minéraux argileux qui fournissent majoritairement le potassium lors de leur altération sont les illites. Or parmi les minéraux argileux des sols formés sur les molasses de la région, les plus abondants sont les smectites (Barlier, 1977 ; Revel, 1982).

La somme des cations ($\Sigma^+ = 5,41 \text{ meq.l}^{-1}$) recoupe les valeurs établies par Meybeck (1986) pour les eaux de surfaces en milieu tempéré où l'influence de la dissolution des minéraux carbonatés est dominante ($1 < \Sigma^+ < 6,5 \text{ meq.l}^{-1}$). Toutefois ces eaux de la Gascogne ne correspondent pas à celles des carbonates dolomités. En effet le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (7,20) des échantillons analysés est supérieur à la limite ($\text{Ca}/\text{Mg} = 5$) établie pour les eaux drainant les calcaires dolomités des petits bassins versant non pollués de France (Meybeck, 1986). Selon Meybeck (1986), les minéraux silicatés et alumino-silicatés, les calcites magnésiennes et dolomites, les sulfates et chlorures magnésiens, à l'origine du magnésium dans la nature, sont plus rares et/ou moins altérables et solubles que les minéraux calciques. Ainsi le magnésium n'est supérieur au calcium que dans les eaux drainant les granites, gneiss et micaschistes, une partie des basaltes, les péridotites et serpentinites, les schistes houillers, quelques grès et certaines évaporites. Les eaux de la région correspondent plutôt à celles des

roches détritiques carbonatées qui présentent généralement un rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ compris entre 4 et 50 (Meybeck, 1986).

Ces résultats confortent d'une part ceux de Revel (1982) qui soulignent la présence en quantité importante de la calcite dans la région, et d'autre part ceux de Crouzel et Meyer (1975) qui indiquent la rareté de la dolomite et de la magnésite dans cette zone.

Tableau 11 : Composition chimique moyenne des cours d'eau de la Gascogne. TDS= Totale des sels dissous ; BI= Balance ionique ; Min= minimum ; Max= maximum ; Moy= moyenne.

Cations majeurs (meq.l ⁻¹)	Min	Max	Moy
Na	0,14	3,24	0,64
K	0,01	0,15	0,05
Ca	0,74	6,25	3,89
Mg	0,14	2,62	0,84
Anions majeurs (meq.l-1)			
HCO ₃	0,61	6,55	3,62
Cl	0,17	5,23	1,00
NO ₃	0,08	1,04	0,38
SO ₄	0,08	0,84	0,43
BI (meq.l ⁻¹)	-1,54	0,61	-0,02
TDS (mg.l ⁻¹)	71,61	927,63	405,24
Σ+ (meq.l-1)	1,08	9,38	5,55
Ca ²⁺ /Mg ⁺	2,16	17,66	7,20

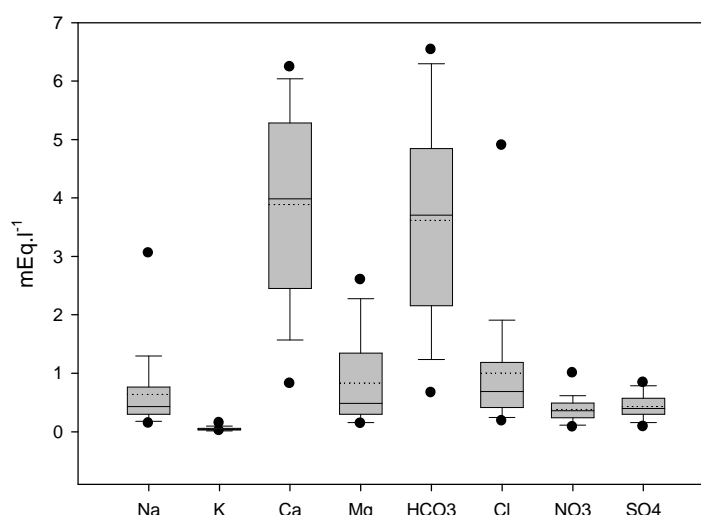


Figure 20 : Gamme de variation des concentrations en cations et anions majeurs dans les eaux de la Gascogne. Les rectangles gris s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvrent les valeurs de la médiane (trait plein) et de la moyenne (trait pointillé); les points noirs au-dessus et en dessous de la boîte indiquent 90th et 10th percentiles. Les barres verticales représentent les barres d'erreurs.

Le rapport Na^+/Cl^- des eaux de rivières de la Gascogne (Figure 21) diffèrent très nettement de celui des eaux de pluie dans les Pyrénées Atlantiques, dans l'Aude, au dessus de Toulouse et de la moyenne des eaux de mer (Meybeck, 1986). Ces résultats traduisent qu'en dehors des eaux de pluie, d'autres sources alimentent de façon plus ou moins significative les cours d'eau gascons en chlorures, comparés au sodium.

De façon générale les concentrations des éléments majeurs dissous des cours d'eau gascons varient peu d'une saisonnière à l'autre (Figure 22). Toutefois, on note des valeurs relativement élevées en hiver (Février). Ceci peut s'expliquer par l'action des eaux de ruissellement et d'infiltration, plus importantes durant cette période où la pluviométrie est abondante, et qui a tendance à occasionner une plus grande dissolution des minéraux.

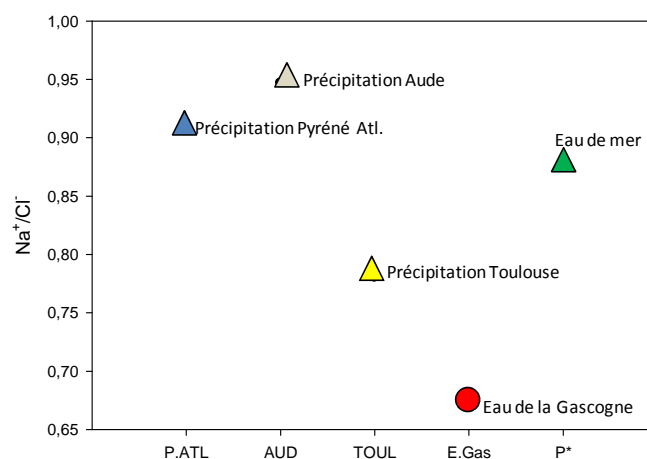


Figure 21 : Comparaison de Na^+/Cl^- des précipitations de différents endroits de la France avec celui des eaux de rivière de la Gascogne. Eau de mer (Meybeck, 1986) ; Précipitation Toulouse (Ferrier, 1998).

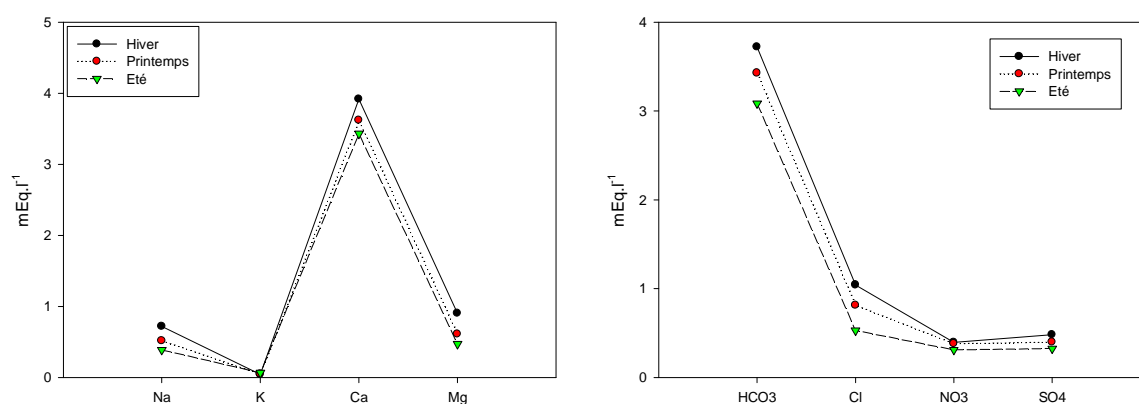


Figure 22 : Variation saisonnière des cations et anions majeurs des eaux de la Gascogne.

A la vue de ces résultats, nous pouvons estimer que les ions majeurs des cours d'eau de la Gascogne sont issus des apports naturels et probablement d'action anthropique. Pour s'assurer de ces hypothèses, nous avons étudié la variabilité spatiale des différentes concentrations mesurées, mais également identifié les relations entre les éléments majeurs d'une part et entre la nature des stations et les teneurs d'autre part.

II.2.2. Variabilité temporelle des éléments majeurs

La distribution spatiale des concentrations en éléments majeurs de la phase dissoute (Figure 23) met en exergue deux couples d'ions ($\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ et $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$) caractérisés par des courbes d'évolution semblables. Les deux premiers éléments montrent des profils relativement plats, avec des pics au niveau des stations « Bou » et « Red ». D'autres stations (« Mar » et « Vem ») indiquent également des teneurs relativement élevées en ces deux ions. Le bicarbonate (HCO_3^-) et le calcium (Ca^{2+}) présentent plutôt des courbes d'évolution en dent de scie marquées par de très faibles valeurs dans la partie Sud-Ouest au niveau des stations « Gez », « Bad » et « SA1 ». Les échantillons prélevés à « Vem », ainsi qu'à « Aur » et « Mar » (dans le Nod-Est de la région) présentent par contre les plus fortes concentrations pour ces deux éléments.

Le magnésium comme les deux éléments précédent est très fortement concentré dans les eaux de « Vem », « Aur » et « Mar ». Ses plus faibles teneurs se trouvent dans le Sud-Ouest à « Gez », « Bad » et « SA1 ».

Les concentrations en NO_3^- sont très largement dominées par celle de « Aur ». Ses plus faibles teneurs sont localisées à « Red » et « Bou », contrairement à Cl et Na.

Les valeurs de SO_4^{2-} sont plus faibles dans le Sud-Est (Gez, Bad et SA1) et plus élevées dans le Nord-Ouest (Aur, Bou et Mar). La station « Sim » présente également des teneurs relativement importantes.

Cette description identifie 4 éléments (Mg^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} et HCO_3^-) dont les distributions respectent, plus ou moins, les disparités lithogéniques de la région, avec des concentrations très faibles dans le Sud-Ouest et des valeurs relativement élevées dans les autres secteurs de la région. Les bicarbonates et le calcium sont très fortement associés (Tableau 12 et Figures 24) et leurs teneurs semblent être influencées par les activités agricoles, notamment à « Mar » « Aur » et « Vem » où les surfaces sont très cultivées. De plus, ces stations indiquent de fortes concentrations en SO_4^{2-} et NO_3^- , confortant ainsi cette hypothèse. En effet Probst (1983) et

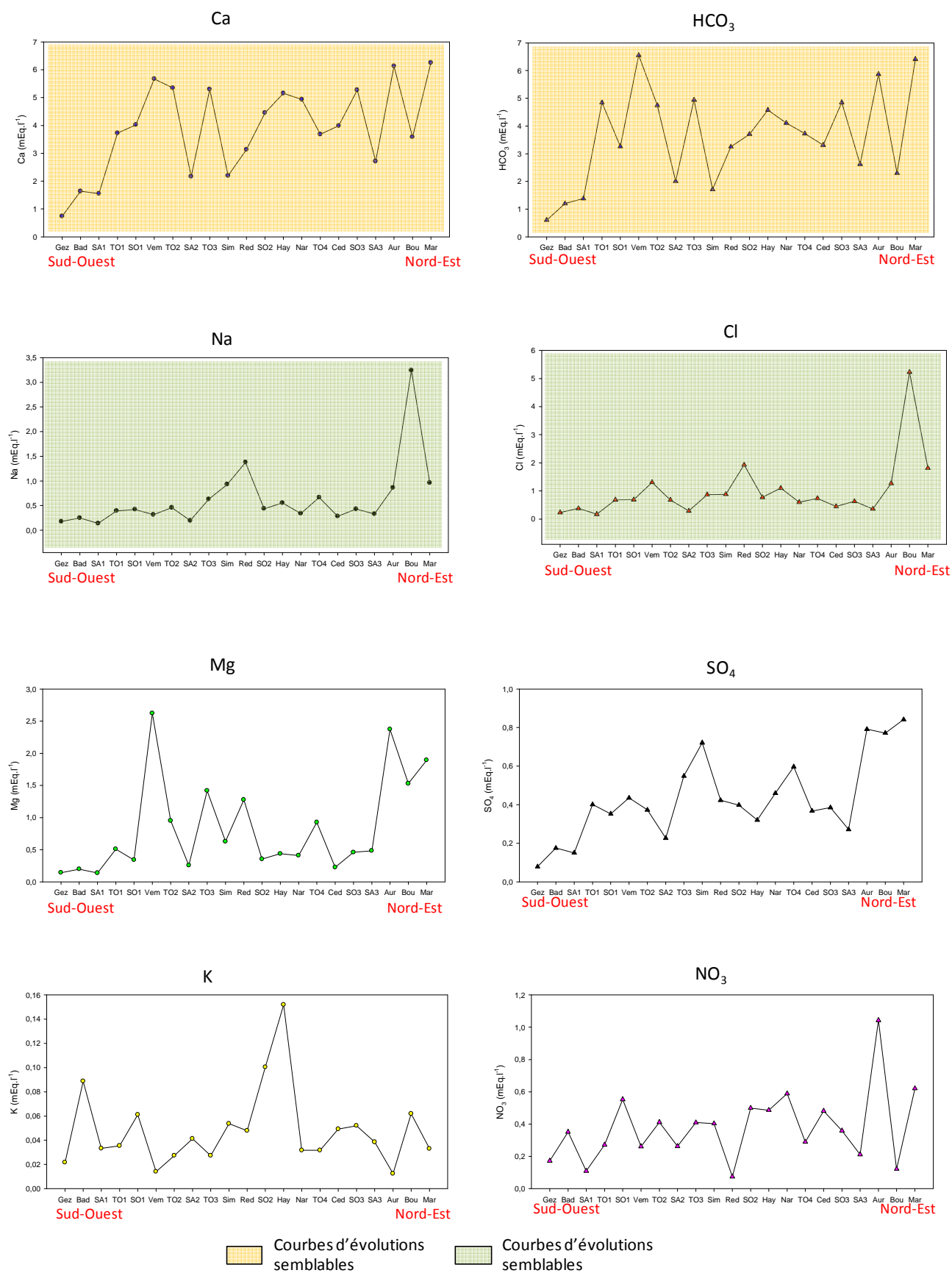


Figure 23 : Variabilité spatiale des cations et anions majeurs dans les cours d'eau de la Gascogne

Semhi et al. (2000) montrent par leurs travaux que les engrais azotés, notamment les sulfates d'ammonium $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, ont une influence majeure sur la dissolution des carbonates présents dans les sols grâce à la réaction suivante :



Aussi récemment Perrin et al. (2008) ont montré, dans la même région de la Gascogne, que la perte en alcalinité des rivières était liée à la substitution de l'acide carbonique (issu de l'érosion naturelle) par les protons produits par nitrification des engrais azotés durant la dissolution des carbonates.

Tableau 12 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $n=25$; $p < 0,001$) entre les éléments majeurs de la phase dissoute.

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^-
Na^+	1	0,07	0,13	0,42	0,01	0,97	-0,09	0,61
K^+		1	-0,08	-0,41	-0,20	0,08	-0,06	-0,22
Ca^{2+}			1	0,62	0,95	0,21	0,67	0,62
Mg^{2+}				1	0,68	0,41	0,30	0,67
HCO_3^-					1	0,12	0,55	0,55
Cl^-						1	-0,10	0,57
NO_3^-							1	0,56
SO_4^-								1

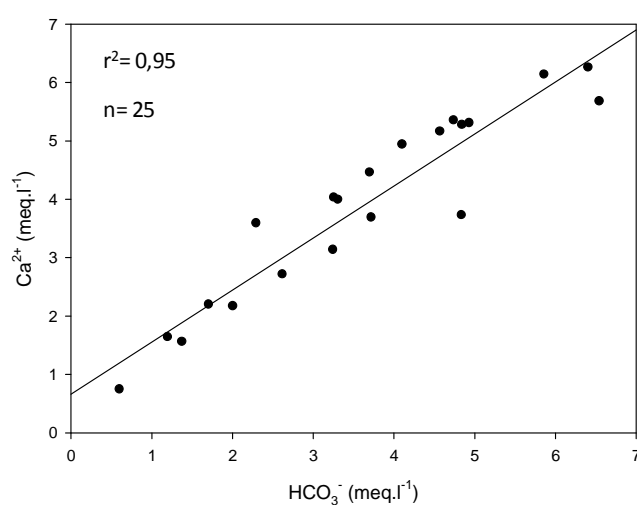


Figure 24 : Relation entre les teneurs en Ca^{2+} et en HCO_3^- dissous des eaux de ruisseaux de la Gascogne.

Les fortes concentrations en Cl^- et Na^+ observées au niveau des stations « Red » et « Bou » traduisent probablement des actions anthropiques sur la distribution de ces deux éléments dans les eaux de la région. En effet « Bou » est situé non loin de Toulouse qui est la plus grande agglomération de la région. Il apparaît donc clairement que les précipitations au-dessus de Toulouse et ses environs sont fortement marquées par les panaches anthropiques. Selon Sugawara (1964), les concentrations des éléments contrôlées par la précipitation, notamment les chlorures, augmentent lorsque le bassin versant se trouve à proximité d'une zone urbaine. De plus le couvert végétal (forêt de Bouconne) de cette station, lui offre une plus grande capacité à capter les particules atmosphériques, et donc à avoir des concentrations plus élevées en chlorures et sodium. Aussi la station « Red » située dans les environs de la ville de Rieumes présente des valeurs relativement élevées en chlorures et en sodium dont la provenance pourrait être attribuée aux effluents domestiques. Enfin les concentrations en Na^+ et Cl^- des eaux de la région semblent également être influencées par les activités agricoles car, les stations « Vem », « Mar » et « Aur » (qui sont marquées par une forte activité agricole) présentent des teneurs relativement élevées, particulièrement en chlorures. Ces similitudes observées se traduisent par un fort coefficient de corrélation ($r^2 = 0,97$) entre ces deux éléments (Figure 25 et Tableau 12). On note également des corrélations relativement significatives entre Na^+ et Cl^- d'une part et SO_4^{2-} d'autre part ($r^2 = 0,61$ et $r^2 = 0,57$ respectivement). La représentation graphique des relations entre Cl^- et les éléments tels que Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} et NO_3^- , souligne la particularité des stations, Red et Bou, qui se démarquent de l'ensemble des autres stations (Figure 26). Ces résultats expliquent les très faibles valeurs de r^2 obtenues entre Cl^- (mais également Na^+) et les autres éléments majeurs lorsque les relations sont établies en tenant compte de toutes les stations (Tableau 12). En effet lorsqu'on isole « Red » et « Bou » ces relations deviennent plus ou moins significatives ($r^2 > 0,5$) (Tableau 13). Cela signifie qu'en dehors de ces deux stations, Na^+ et Cl^- observent des comportements semblables aux autres éléments.

L'information essentielle que nous pouvons tirer, à l'issue de ce paragraphe, est que la composition des eaux de la Gascogne en éléments majeurs reflète globalement les caractéristiques lithologiques régionales. Cependant à certains endroits, très fortement cultivés, ces apports lithologiques sont accentués par les activités agricoles. Seuls Cl^- , Na^+ , et à un degré moindre en SO_4^{2-} , sont influencés par les activités urbaines, plus particulièrement aux abords de Toulouse, qui est la plus importante agglomération de la région.

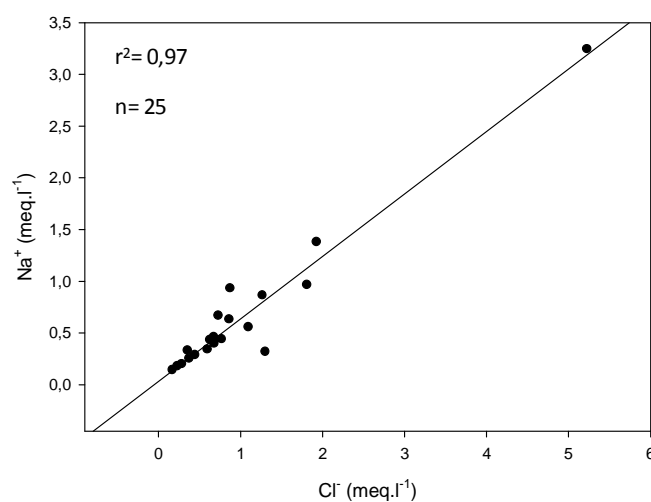


Figure 25 : Relation entre les teneurs en Na^+ et en Cl^- dans la phase dissoute de la Gascogne.

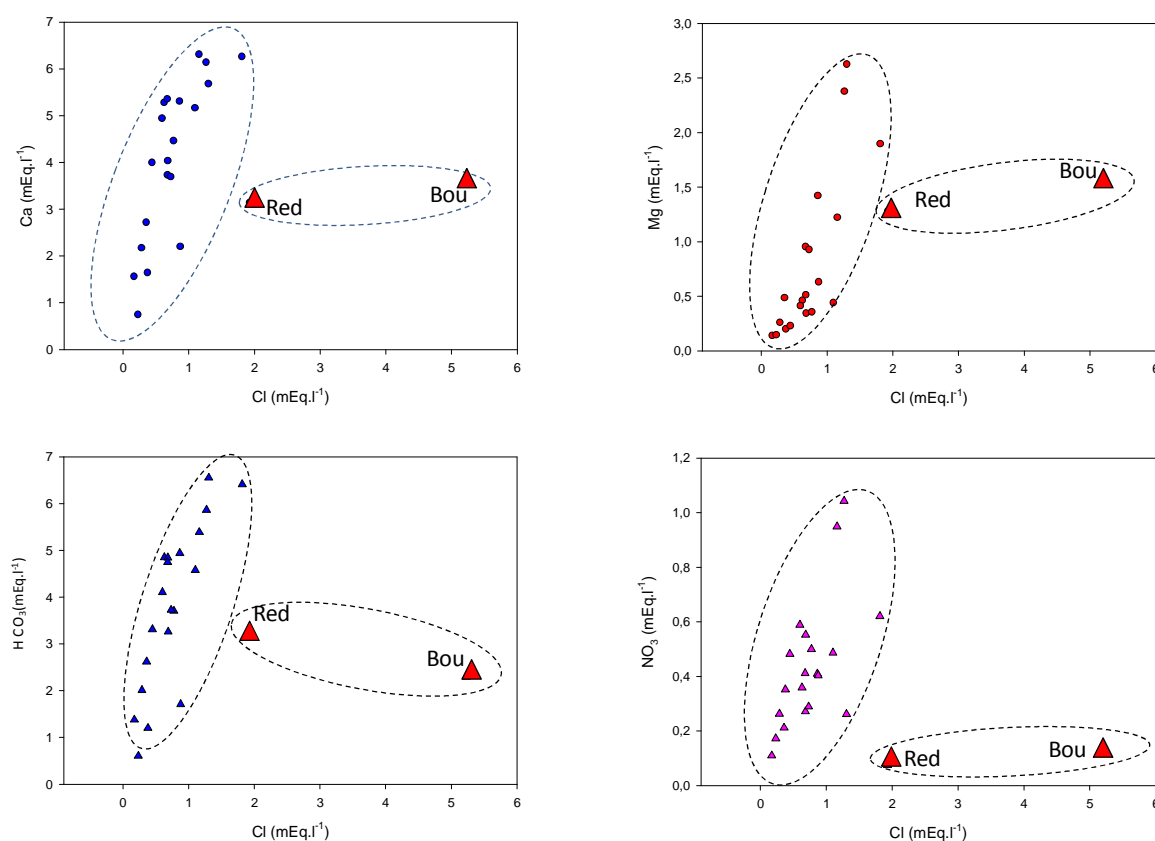


Figure 26 : Représentation graphique des relations entre Cl^- et les autres éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- et NO_3^-).

Tableau 13 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $n=23$; $p < 0,001$) entre les éléments majeurs de la phase dissoute après avoir isolé les valeurs des stations « Bou » et « Red ».

	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^-
Na^+	1	0,52	0,55	0,51	0,78	0,61	0,93
Ca^{2+}		1	0,67	0,96	0,78	0,65	0,64
Mg^{2+}			1	0,77	0,80	0,50	0,68
HCO_3^-				1	0,81	0,51	0,63
Cl^-					1	0,59	0,80
NO_3^-						1	0,66
SO_4^-							1

II.3. Le carbone organique dissous

La teneur moyenne en carbone organique dissous (COD) des eaux des rivières de Gascogne est de $2,54 \text{ mg.l}^{-1}$. Cette moyenne est très proche de celle établie ($2,8 \text{ mg.l}^{-1}$) par Meybeck (1986) pour les eaux drainant les bassins versants faiblement ou non pollués de France. Les concentrations sont cependant très variables d'une station à une autre, allant de $1,04 \text{ mg.l}^{-1}$ à plus de $7,96 \text{ mg.l}^{-1}$ (Figure 27). Selon Meybeck (1986), les causes directes de la variabilité en COD d'un bassin versant à l'autre est assez complexe. En effet le type de sol, l'intensité du drainage, la nature de la végétation du bassin, la situation de prélèvement par rapport aux crues, la présence de marais et de tourbières dans le bassin, etc., sont autant de paramètres qui peuvent influencer la teneur en COD dans les eaux de surface.

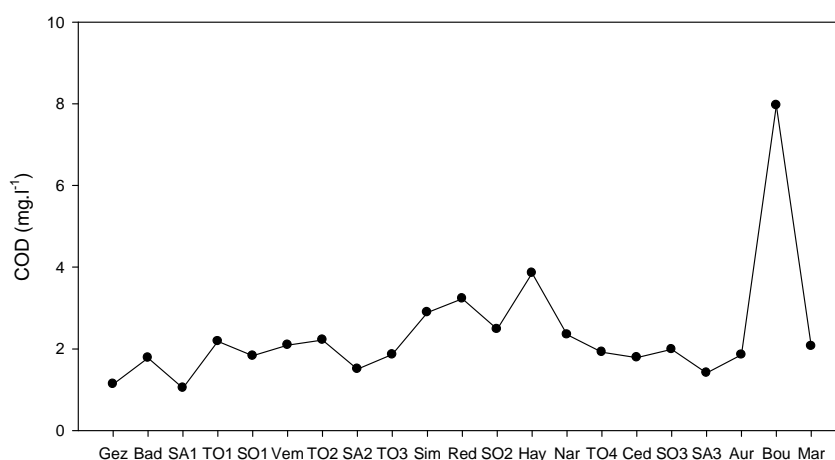


Figure 27 : Evolution spatiale des teneurs moyennes en COD dans les eaux de la Gascogne.

L'établissement des relations entre COD et les éléments majeurs montre des coefficients de corrélation assez significatifs pour deux éléments, Cl^- ($r^2=0,92$) et Na^+ ($r^2=0,91$). Les autres éléments majeurs ont des valeurs de $r^2 < 0,46$ (Tableau 16). Cette bonne relation entre ces trois constituants de la phase dissoute (COD, Cl^- et Na^+) est largement influencée par les stations « Red » et « Bou ». En effet lorsqu'on isole ces deux stations (Figure 28), ces relations deviennent moins significatives ($r^2=0,46$ et $r^2=0,50$). Aussi on s'aperçoit, dans ces nouvelles relations, que trois stations (Vem, Aur et Mar) se démarquent et créent une plus grande dispersion des points, induisant ainsi des relations relativement faibles. Lorsqu'on isole également ses trois stations, les valeurs des coefficients de corrélations entre COD et tous les éléments (Tableau 14) deviennent plus ou moins significatives ($r^2 > 0,50$).

Ces résultats soulignent:

- d'une part, l'action majeure des activités urbaines sur les teneurs en COD dans les échantillons situés à proximité des villes. Ces apports urbains expliquent les fortes anomalies en COD, Cl et Na observées au niveau de « Red » et surtout de « Bou », qui sont localisés aux périphériques des communes de Toulouse et Rieumes. Hissler (2003) a observé dans les canaux usiniers de Cernay dans le bassin versant de la Thur, des concentrations en COD environ 10 fois supérieure à la moyenne du bassin.
- d'autre part, l'action peu significative des activités agricoles sur les teneurs en COD des eaux de la région. Ceci explique les teneurs en COD relativement faibles dans les échantillons prélevés à Aur, Vem et Mar. En dehors des stations où les actions anthropiques sont importantes, COD et les éléments majeurs présentent une bien meilleure corrélation. Ceci traduit probablement l'action dominante des processus pedogénétiques dans les teneurs en COD des échantillons prélevés à ces endroits.

Tableau 14 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $n=20$; $p < 0,005$) entre COD et les éléments majeurs des échantillons d'eau.

		Na	Ca	HCO ₃	Cl	NO ₃	SO ₄
COD	Tous les échantillons	0,91	0,12	-0,02	0,92	-0,18	0,46
	Sans Bou, Red, Mar, Vem et Aur	0,64	0,55	0,50	0,87	0,62	0,50

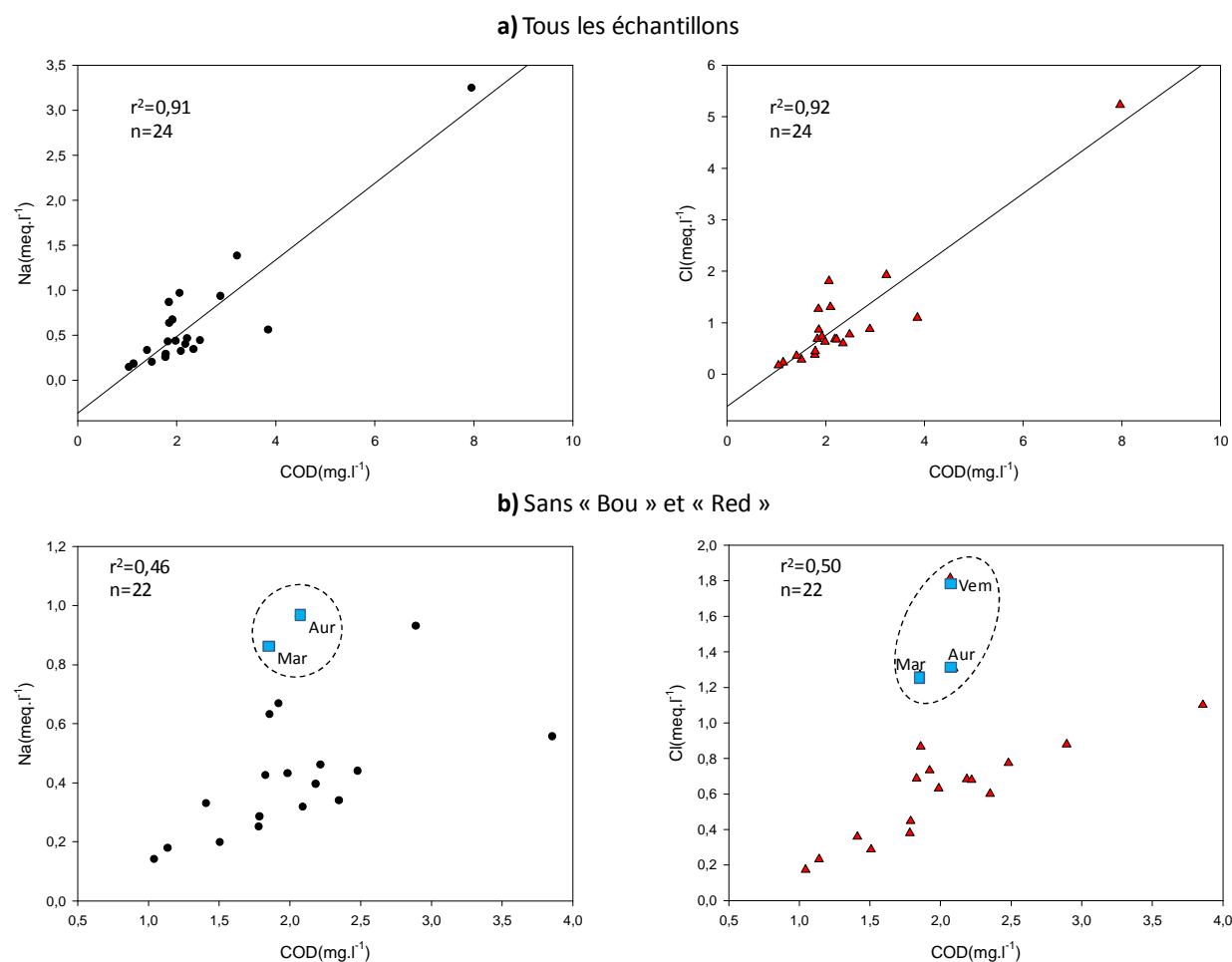


Figure 28 : Relations entre COD et les éléments majeurs, Cl^- (à droite) et Na^+ (à gauche). -a) pour tous les échantillons -b) sans les stations « Bou » et « Red ».

II.4. La silice

La silice est faiblement concentrée dans les eaux de la Gascogne. Ses teneurs varient de 1,29 à 5,87 mg.l^{-1} avec une moyenne de 2,87 mg.l^{-1} . Les faibles teneurs en silice observées, sont liées au fait que la silice provient essentiellement de l'altération des minéraux silicatés (Tardy, 1969), et qui de plus sont peu solubles et peu altérables (Meybeck, 1986).

II.5. Les PHE dissous

Dans les eaux de la Gascogne, le PHE le plus abondant est Zn, marquée par une concentration moyenne de 4,46 $\mu\text{g.l}^{-1}$. De manière décroissante, l'abondance des autres PHE s'établit comme suit: As (1,03 $\mu\text{g.l}^{-1}$), Cu (0,79 $\mu\text{g.l}^{-1}$), Ni (0,62 $\mu\text{g.l}^{-1}$), Cr (0,30 $\mu\text{g.l}^{-1}$), Co (0,23 $\mu\text{g.l}^{-1}$), et enfin Pb et Cd qui, avec des teneurs respectives de 0,04 et 0,01 $\mu\text{g.l}^{-1}$, sont en moyenne plus de 10 fois moins concentrés que les autres PHE (Tableau 15).

Tableau 15 : Teneurs en PHE dissous des bassins versants de la Gascogne. Min=minimum ; Max=maximum ; Med= médiane ; Moy= moyenne. ^a Meybeck et Helmer (1989) ; ^b Martin et Meybeck (1979)

Eaux de la Gascogne					Concentration naturelle des rivières du monde ^a	Index de transport dissous ^b
PHE	Min (µg.l ⁻¹)	Max (µg.l ⁻¹)	Med (µg.l ⁻¹)	Moy (µg.l ⁻¹)	Moy (µg.l ⁻¹)	%
Cr	0,045	0,797	0,28	0,30	0,1 - 1	2,5
Co	0,045	0,937	0,17	0,23	0,2	2,5
Ni	0,261	3,721	0,39	0,62	2,2	5
Cu	0,391	1,730	0,79	0,79	1,4 – 12,4	19
Zn	1,920	11,374	4,08	4,46	0,2 – 37,5	17
As	0,461	2,199	1,04	1,03	0,5 - 2	44
Cd	0,004	0,042	0,01	0,01	0,001 – 0,005	-
Pb	0,011	0,194	0,03	0,04	0,04 – 4	2

En décryptant les différentes valeurs de l'Index de Transport Dissous (ITD) établi par Martin et Meybeck (1979), on s'aperçoit que les éléments les plus abondants dans la phase dissoute (Zn, As, Cu) sont ceux qui possèdent des ITD élevés. Puisque l'ITD est l'expression de la capacité d'un élément à être transporté sous la forme dissoute, nous pouvons estimer que l'ordre d'abondance des éléments traces est logique. Le cas de Zn est à souligner, car malgré un ITD 2,5 fois inférieur à celui de As, il est cependant 4 fois plus concentré que l'arsenic. Ceci est probablement lié à sa très grande abondance dans la roche mère locale, comparée à l'arsenic.

On peut également observer dans ce tableau 17 que les teneurs en PHE de la phase dissoute de la Gascogne intègrent les valeurs établies pour les eaux de rivière naturelles du monde (Meybeck et Helmer, 1989). Seules les valeurs de Cd sont supérieures à celles de ces rivières dites non polluées. Ces observations pourraient nous conduire à retenir que les eaux de la région sont faiblement ou pas du tout contaminées. Cependant, puisque les concentrations retrouvées dans la phase dissoute sont généralement négligeables par rapport à celles des sédiments de fond (Förstner et Müller, 2001), on peut supposer que les teneurs mesurées dans la colonne d'eau ne reflètent pas nécessairement le degré de pollution et la qualité environnementale d'un système aquatique. La preuve, lorsqu'on étudie la variabilité spatiale des teneurs en PHE (Figure 29), on observe une dispersion de Cd assez surprenante. En effet,

parmi les échantillons analysés les teneurs les plus faibles de Cd se trouvent au niveau des stations à fortes activités agricoles (Vem, Mar). En revanche des stations comme « Bou » et « Gez » (avec une couverture forestière plus élevée) présentent les plus fortes teneurs en cadmium. De par son caractère anthropique, notamment son association dans les engrais phosphatés, le contraire de ces observations aurait pu être envisagé.

Dans l'ensemble, les plus fortes concentrations en PHE des phases dissoutes de la région se rencontrent au niveau de la station « Bou », à l'exception de Zn et de Cr qui présentent, respectivement, leur maxima à « TO2 » et à « Vem ».

Les courbes d'évolution du plomb et du nickel montrent quelques similarités, caractérisées par des pics au niveau de « Bou » (au Nord de Toulouse) et de « Gez » (au Sud-Ouest de Toulouse), et de très faibles concentrations au niveau de « Mar » (au Nord de Toulouse).

Les plus fortes concentrations en cobalt sont à « Bou », et à un degré moindre à « Red » (au Sud de Toulouse), « Hay » et « SO2 » (à l'Ouest de Toulouse), et à TO2 (sur le Touch, au centre de la zone d'étude). Les plus faibles valeurs sont observées à SA1 (amont de la Save) et à Bad (au Sud-ouest).

En dehors des plus fortes valeurs de « Bou », le cuivre et le zinc dissous montrent, des différences notables. Alors que Cu présente de fortes concentrations sur le Sousson (notamment au niveau de « SO2 »), les valeurs en zinc sur ce ruisseau font partie des plus faibles de la région. A l'inverse sur le Touch (précisément au niveau de « TO2 ») où le zinc a sa plus forte valeur, le cuivre présente par contre sa plus faible teneur.

L'arsenic, en plus du pic à « Bou », montre quelques pics sur le Sousson (SO2), le Touch (TO2 et TO4), ainsi que sur le Cedon et le Vermeil. Sa plus faible teneur se situe au Sud-ouest, précisément au niveau de « Gez ».

La courbe d'évolution du chrome indique quelques importantes variations bien surprenantes. Par exemple les stations « Vem » (au Sud de Toulouse) et Mar (au Nord de Toulouse) montrent respectivement des teneurs en chrome 17 et 12 fois supérieures à celles mesurées à « Aur », alors que ces trois stations sont fortement agricoles. Entre « Gez » et « Sim », stations sous forêt et situées au Sud de Toulouse, on note également des différences relativement significatives, avec un facteur de variation de 3.

Pour éclairer et trouver une explication à toutes ces observations, une étude statistique des données nous semble nécessaire.

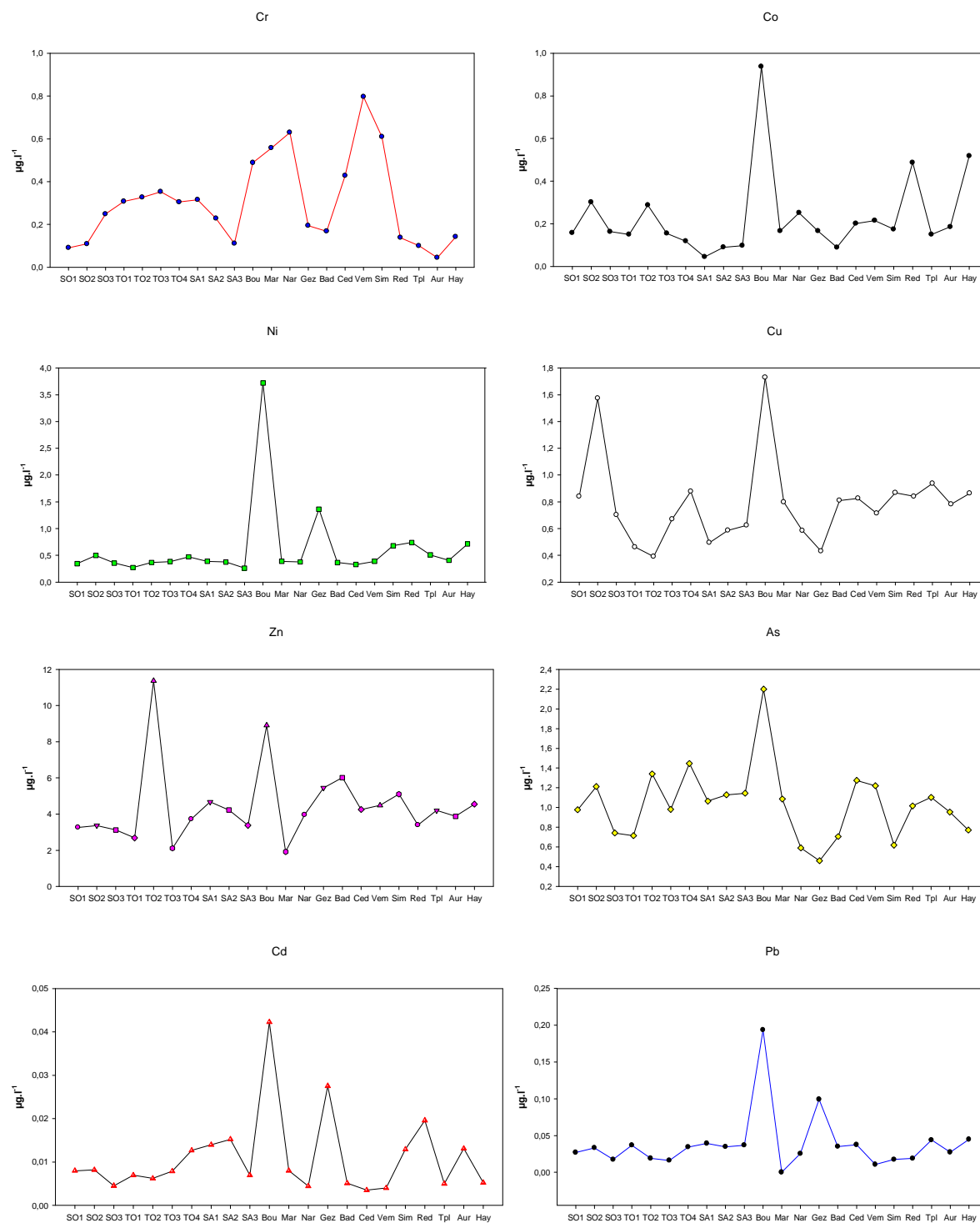


Figure 29 : Variabilité spatiale des concentrations en PHE dissous dans les eaux des ruisseaux de la Gascogne

II.6. Relations entre les PHE et les paramètres physico-chimiques de l'eau.

Le tableau 18 montre des relations plus ou moins significatives entre les PHE dissous (excepté Cr). Parmi ces éléments, Co, Ni, Pb et Cd présentent d'assez importantes corrélations ($r^2 > 0,84$). La représentation graphique de certaines de ces relations (Figure 30) souligne le poids des stations, Bou et Gez, dans les valeurs de r^2 obtenues. En effet lorsqu'on isole ces deux stations les relations deviennent moins significatives entre Cd, Pb et Ni, mais également entre tous les éléments (Tableau 16). Seuls Ni et Co conservent toujours une bonne relation ($r^2 = 0,7$).

Ces résultats traduisent la complexité à établir des relations significatives entre les éléments traces de la phase dissoute en dehors des stations « Bou » et « Gez ». Le caractère commun de ces deux stations est leur couverture forestière qui est relativement importante. Par contre elles se distinguent par leur teneurs en éléments majeurs (notamment Cl et Na) et en carbone organique dissous, qui sont assez importantes pour « Bou ».

On pourrait, à la vue de ces résultats, se demander si les disparités observées dans la distribution des PHE sont liées l'action de la couverture végétale, ou plutôt à celle des paramètres physico-chimiques de la phase dissoute.

L'action forestière est moins évidente car les stations SA1 et Bad, également sous forêt et situées dans la même zone géographique (Sud-Ouest) que « Gez », présentent pour certains éléments (Ni, Pb et Cd) des concentrations 2 fois moins importantes que celles de « Gez ».

L'action des paramètres physico-chimiques est probablement à l'origine des distributions spatiales des teneurs en PHE de la phase dissoute. En effet les descriptions précédentes ont mis en évidence de fortes teneurs en Cl^- et COD au niveau de la station (« Bou »). Cette dernière présente également les plus fortes concentrations en PHE.

Pour vérifier les influences exactes de ces paramètres sur les PHE de l'ensemble des échantillons, nous avons évalué l'importance de leurs associations.

Les résultats de ces relations sont résumés dans le tableau 17. Globalement les relations entre les PHE et les paramètres (pH, alcalinité, HNO_3^- et SO_4^{2-}) dont les teneurs sont souvent représentatives de l'occupation des sols et de la nature lithologique de la région, ne sont pas assez significatives (r^2 compris entre -0,45 et 0,43). En revanche les relations avec Cl^- et COD sont très significatives (r^2 compris entre 0,60 et 0,95), excepté Cr. Cependant, comme précédemment, lorsqu'on isole « Bou », toutes ces relations sont chamboulées. COD et Cl deviennent moins corrélés aux PHE (excepté Co). A l'inverse les relations avec les autres paramètres de l'eau deviennent significatives (Tableau 17), notamment pour Cd et Pb.

Tableau 16 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $p < 0,001$) entre les éléments traces de la phase dissoute ($n=22$).* r^2 sans « Bou » et « Gez » ($n=20$).

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Cr	1	0,11 /-0,09*	0,15/-0,08*	-0,03/-0,26*	0,11/0,04*	0,13/-0,08*	0,01/-0,23*	-0,02/-0,57*
Co		1	0,82/0,70*	0,65/0,28*	0,44/0,13*	0,55/-0,09*	0,61/0,05*	0,68/-0,06*
Ni			1	0,61/0,43*	0,48/0,03*	0,57/-0,16*	0,88/0,43*	0,93/0,01*
Cu				1	0,09/-0,29*	0,59/0,14*	0,41/0,01*	0,51/0,11*
Zn					1	0,40/0,19*	0,37/-0,11*	0,47/0,06*
As						1	0,44/0,12*	0,50/0,02*
Cd							1	0,84/-0,05*
Pb								1

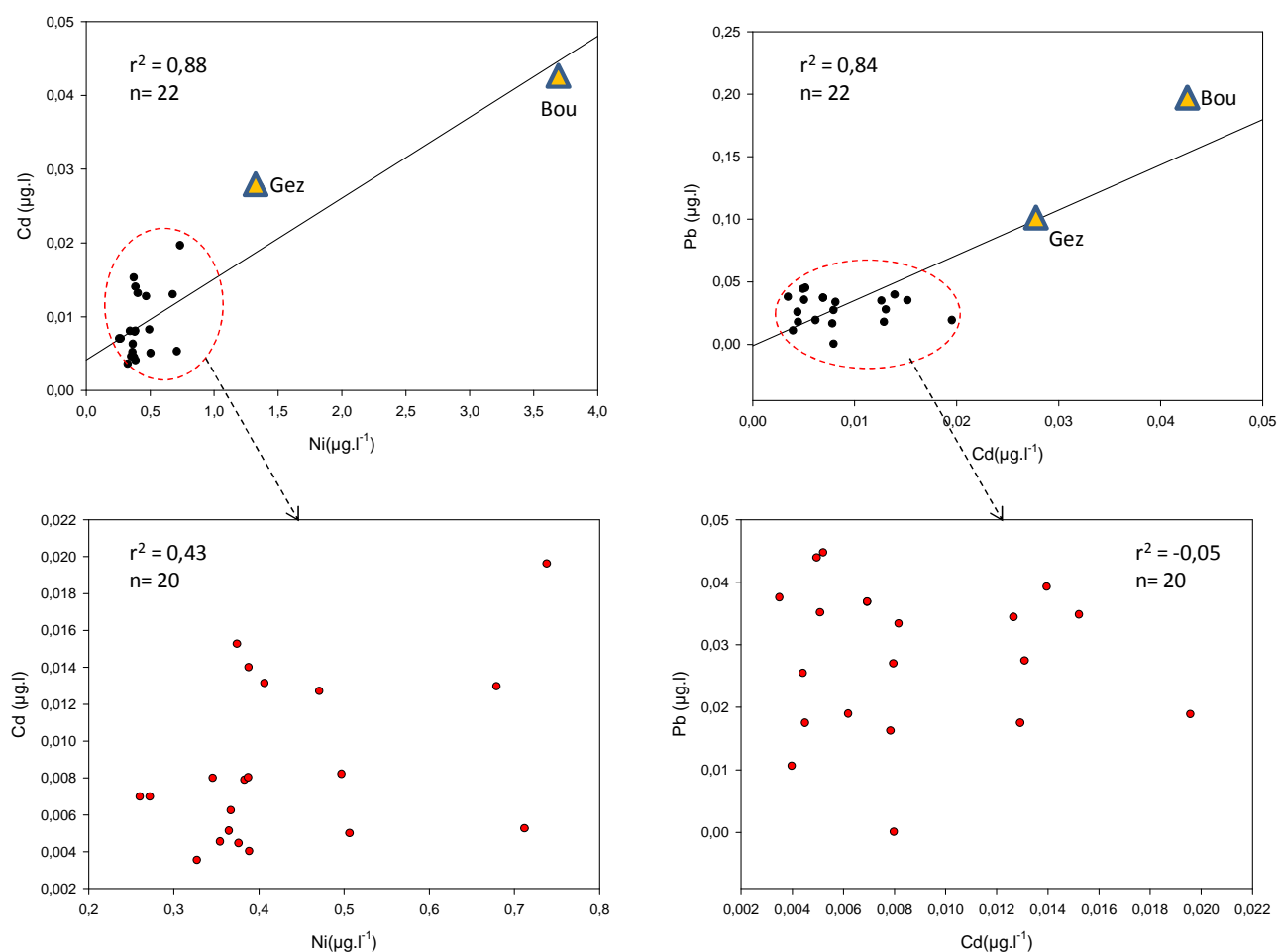
**Figure 30 :** Relation entre Cd, Ni et Pb de la phase dissoute des cours d'eau de la Gascogne

Tableau 17 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $n=23$; $p < 0,001$) entre les PHE et les paramètres physico-chimiques des eaux de la Gascogne. * r^2 obtenus en isolants l'échantillon « Bou ».

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Cl	0,25/0,18*	0,87/0,58*	0,86/0,04*	0,69/0,30	0,31/-0,27*	0,68/0,13*	0,69/-0,01*	0,67/-0,37*
COD	0,17/-0,01*	0,95/0,84*	0,86/0,18*	0,73/0,42*	0,48/0,17*	0,60/-0,06*	0,60/-0,23*	0,71/-0,27*
HCO ₃	0,26/0,30*	0,02/0,28*	-0,30/-0,41*	-0,05/0,09*	-0,27/-0,21*	0,08/0,30*	-0,46/- 0,52*	-0,45/- 0,62*
SO ₄	0,38/0,34*	0,34/0,08*	0,28/-0,22*	0,43/0,28*	-0,08/-0,30*	0,36/0,15*	0,18/-0,17*	0,04/- 0,64*
pH	0,06/0,14*	-0,05/0,35*	-0,33/-0,33*	0,11/0,39*	-0,34/-0,26*	0,11/0,44*	-0,41/- 0,58*	-0,44/- 0,50*

Ces résultats mettent en évidence le contrôle des PHE de la phase dissoute de la Gascogne par les chlorures et la matière organique lorsque les concentrations de ces derniers sont très importantes (environ 5meq.l⁻¹ et 8µg.l⁻¹, respectivement). En revanche pour de faibles teneurs de ces ligands, les concentrations des PHE (notamment Cd et Pb) sont plus ou moins influencées par le pH et l'alcalinité. Les valeurs de ces paramètres, liées à la nature lithologique de la région (comme nous l'avons montré plus haut), évoluent inversement aux teneurs en éléments traces de la phase dissoute. Ceci signifie que lorsque les eaux de la région deviennent de plus en plus basique, moins il y a de PHE (notamment Cd et Pb) dans la phase dissoute. Toutefois lorsque les concentrations de certains ligands (notamment la matière organique et les chlorures) augmentent dans la phase dissoute, grâce aux apports anthropiques, les PHE sont complexés par ces derniers, et l'influence des autres paramètres devient moins évidente.

Ces résultats soulignent d'une part l'influence plus ou moins importante des paramètres physico-chimiques de l'eau dans la distribution des PHE dissous de la Gascogne, et d'autre part, l'action négative des apports anthropiques sur la qualité des eaux de la région. En effet les rejets anthropiques, dans la phase dissoute, favorisent la présence de certains éléments très toxiques comme Pb et Cd, qui dans les conditions naturelles sont éliminés de la colonne d'eau par le caractère basique des eaux de la région.

III. COMPOSITION DES SEDIMENTS DE FOND

III.1. Variabilité des éléments majeurs

Pour établir la typologie des sédiments de fond de la Gascogne, nous avons représenté la distribution des teneurs en éléments majeurs des échantillons analysés dans un diagramme ternaire (Figure 31), composé des pôles Al, Fe+Mn et Mg+Ca. Le choix de ces éléments et de ces pôles est motivé d'une part par le fait que ces éléments constituent plus de 90% des éléments majeurs analysés dans les échantillons de sédiment, et d'autre part, par le fait que ces trois groupes représentent respectivement les alumino-silicates, les oxydes et les carbonates qui jouent un rôle essentiel dans le contrôle des éléments traces des sédiments. La distribution des échantillons dans ce diagramme met en évidence une variation significative par rapport au pôle carbonaté (Ca+Mg). Les échantillons analysés évoluent d'un pôle non carbonaté (entre 5 et 20%) vers un pôle carbonaté (entre 40 et 65%). L'abondance relative de Al et Fe+Mn semble peu varier pour l'ensemble des échantillons. Toutefois Fe+Mn présente légèrement une variation moins importante que Al (10 à 40% et 25 à 65%, respectivement).

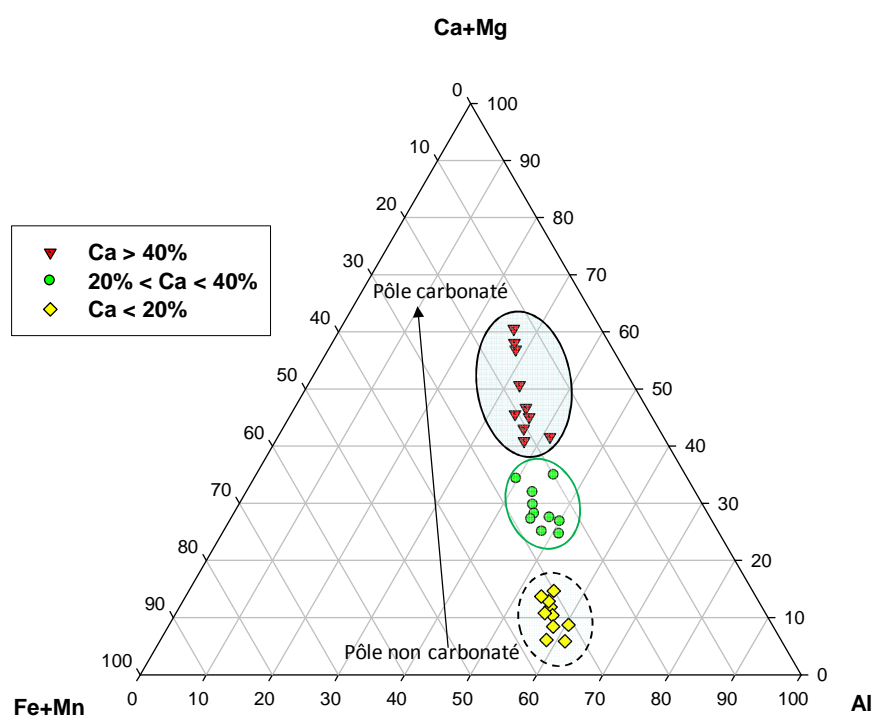


Figure 31 : Diagramme ternaire de composition en éléments majeurs des sédiments

A la vue de ces distributions nous avons regroupé les sédiments en trois grands ensembles: $\text{Ca}+\text{Mg} < 20\%$; $20\% < \text{Ca}+\text{Mg} < 40\%$ et $\text{Ca}+\text{Mg} > 40\%$.

Cette variation des abondances relatives en $\text{Ca}+\text{Mg}$ n'est pas le fait du hasard. En effet, l'analyse de la distribution spatiale des teneurs en $\text{Ca}+\text{Mg}$ sur le territoire de la Gascogne montre que les trois populations ainsi identifiées correspondent à des zones géographiques précises présentant des caractéristiques lithologiques bien définies (Figure 32). Les sédiments présentant des teneurs en $\text{Ca}+\text{Mg} > 40\%$ sont en majorité situés en aval des ruisseaux drainant des sols argileux, calcaires ou calciques qui portent le nom vernaculaire de "Terreforts" caractérisé par une texture compacte et peu perméable.

Les échantillons les moins enrichis en $\text{Ca}+\text{Mg}$ ($< 20\%$) sont situés d'une part, en amont des bassins, au pied des Pyrénées, où la lithologie est constituée de dépôts molassiques non calcaires, argileux ou argileux-caillouteux, et d'autre part, sur la rive gauche de la Garonne, du côté de Toulouse, où on rencontre des terrasses alluviales marquées par des sols hydromorphes, lessivés et acides, appelés localement "Boulbènes" caractérisés par une bonne perméabilité en profondeur.

Enfin les échantillons du troisième groupe ($20\% < \text{Ca}+\text{Mg} < 40\%$), rencontrés également sur les terreforts, sont souvent situés non loin des zones non carbonatées et en aval de celles-ci. Compte tenu de cette position, ces échantillons sont plus ou moins soumis aux apports mixtes de zones plus ou moins carbonatés. A noter que la station « TO3 », situés dans une zone de sols de type « Boulbènes », à la limite des terreforts, présente des taux de $\text{Ca}+\text{Mg}$ (environ 39%) 2 fois supérieurs à ceux des stations telles que « Bou » ou « Red », situées également dans une zone de « Boulbènes ». L'explication à cette différence est que « TO3 », de par sa position sur le Touch, un des axes fluviaux majeurs de Gascogne, reçoit probablement des apports de sédiments carbonatés issus des terreforts en amont, alors que les deux autres stations (Red et Bou), sont sur des petits ruisseaux qui prennent leur source dans les « Boulbènes », et reçoivent très peu, voir pas du tout de sédiments carbonatés de l'amont.

Ces résultats confirment le fait que les sédiments constituent un compartiment intégrateur de la lithologie et des différents processus d'altération à l'échelle d'un bassin versant (Salomons et Förstner, 1980). Nous pouvons donc supposer que les polluants (PHE) mesurés dans les sédiments gascons reflètent en partie l'état des sols de la région.

Pour conforter cette hypothèse nous allons étudier la distribution des REE, qui demeurent jusqu'à présent les meilleurs traceurs des processus pedogénétiques (Laveuf et al., 2008).

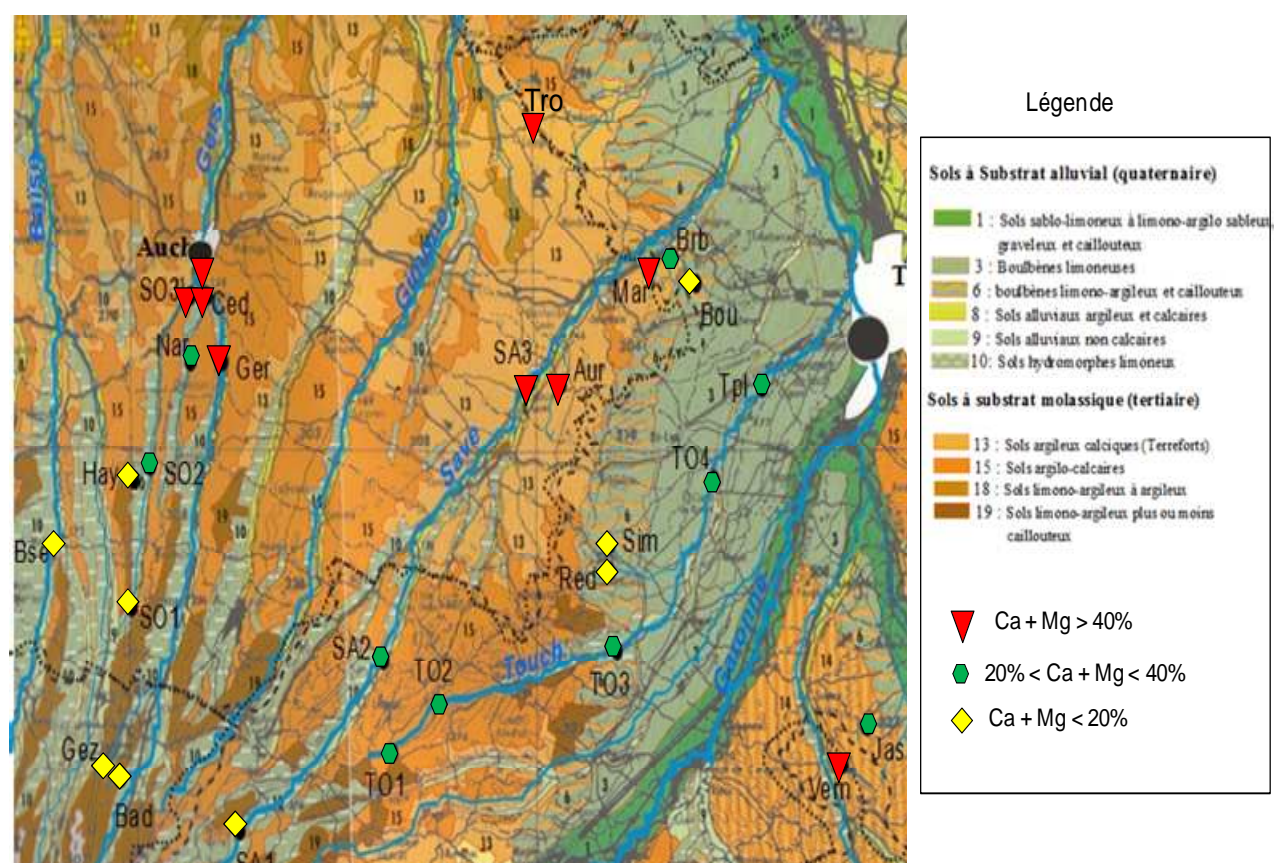


Figure 32 : Variation spatiale des proportions de Ca+Mg dans les sédiments fluviaux de la Gascogne.

III.2. Les terres rares

Les terres rares ou Rare Earth Elements (REE) sont un groupe de 15 éléments (voir chapitre I) généralement utilisés comme indicateurs de divers processus géochimiques tels que l'évolution chimique de la croûte continentale (Taylor et McLennan, 1985 ; Condie, 1991), les changements paleoenvironnementaux dans les océans (Holser, 1997), les processus d'altération dans les bassins versants (Nesbitt et al., 1990, Aubert et al., 2001 ; Laveuf et al., 2008), l'origine des sédiments (Cullers et al., 1987) et les conditions redox (Liu et al., 1988). De plus, elles peuvent constituer d'importants outils dans la détermination des effets anthropiques, en particulier les rejets liquides et solides non naturels qui modifient souvent les caractéristiques géochimiques des sédiments. Aussi du fait de leurs grandes similitudes, entre elles, dans les conditions naturelles, caractérisées par une grande sensibilité au changement de pH, aux conditions redox et aux réactions d'adsorption/désorption, les REE sont souvent utilisées comme marqueurs biogéochimiques des milieux aquatiques. De même, elles traduisent souvent les associations entre les PHE et les oxydes de Fe/Mn et sont par

conséquent de bons indicateurs de la séquestration de ces polluants dans les sédiments (Compton et al., 2003).

Compte tenu de toutes les informations essentielles que peuvent procurer les REE, la dynamique de ces éléments a été étudiée pour évaluer les caractéristiques géochimiques des sédiments de fond de la Gascogne. Il s'agit d'une part de mettre en évidence le lien entre les sédiments de fond et les horizons de surface des sols qui demeurent les endroits où les apports anthropiques (ponctuels ou diffus) parviennent en premier, et d'autre part de mesurer l'influence des conditions physico-chimiques des cours d'eau sur la géochimie des sédiments déposés. Aussi compte tenu de leur utilisation, dans certaine région agricole, comme macroéléments fertilisants du fait de leur capacité à augmenter le rendement et améliorer la qualité des récoltes (Evans, 1990 ; Wu et Guo, 1995), nous évaluerons l'ampleur des activités agricoles sur la distribution de ces éléments dans les eaux des rivières de Gascogne. Il faut souligner qu'au cours de la fabrication des engrais phosphatés, un sous produit, appelé Phosphogypsite se forme. Ce dernier est principalement composé de gypse ($\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) mais également d'éléments traces, de REE et de fluor (Arocena et al., 1995).

Même si les REE ont longtemps été reconnues pour leur faible toxicité (Bowen, 1979), leurs diverses utilisations dans différentes activités anthropiques, ont conduit la communauté scientifique à s'intéresser davantage à ces éléments. En effet, ils peuvent affecter la santé humaine, via l'accumulation de leur teneur dans le corps humain grâce à la chaîne alimentaire ou directement à travers l'eau. Des études toxicologiques de Haley (1991), puis de Hirano et Suzuki (1996), ont révélé le potentiel pathogène significatif des REE.

Traditionnellement, les REE sont subdivisées en deux groupes : terres rares légères (LREE) et terres rares lourdes (HREE). Cependant depuis quelques années plusieurs travaux (Shokovitz, 1995, Zhang et al., 1998 ; Protano et Riccobono, 2002 ; Yang et al., 2002 ; Borrego et al., 2004) séparent en trois groupes les REE en fonction de leur comportement souvent différent selon les conditions physico-chimiques du milieu : terres rares légères, LRRE (de La à Pr), terres rares moyennes, MREE (de Nd à Gd) et terres lourdes, HREE (de Tb à Lu).

III.2.1. Concentrations et variabilité saisonnière des REE

Les teneurs moyennes des REE dans les sédiments de la Gascogne varient de $0,18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Lu) à $55,58 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Ce) (Tableau 18). Ces valeurs sont très proches de celles de la molasse et plus ou moins différentes des teneurs du PAAS et de la moyenne des sédiments à l'échelle mondiale (Bowen, 1979). La différence avec ces données de la littérature s'explique par le fait

que les rivières drainant les petits bassins versants (comme nos cas d'étude) intègrent des matières plus homogènes que celles des bassins plus vastes dont la lithologie est plus hétérogène. Cette homogénéité de nos échantillons se traduit par des valeurs de la médiane et de la moyenne quasiment identiques.

L'ordre d'abondance des REE des sédiments de la Gascogne s'établit comme suit : $Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Ho, Tm \text{ et } Lu$. Cet ordre est similaire à celui de la molasse, du PAAS et de la moyenne mondiale.

A l'échelle de la région, les teneurs en REE présentent généralement une faible variabilité spatiale, avec un rapport Max/Min inférieur à 2 (Figure 33). Cette faible variabilité spatiale s'accompagne également, comme pour les PHE, d'une très faible évolution saisonnière des concentrations en REE de la région (Figure 34).

Tableau 18 : Teneurs ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des REE dans les sédiments des ruisseaux gascons comparées aux valeurs de la molasse (roche mère de la région) et à certaines teneurs de la littérature. ^a Zhu et al. (1997) ; ^b Bowen (1979) ; ^c Post Archean average Australian shale (Talor and McLennan, 1985).

REE ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sédiments de la Gascogne (n=64)				Sédiments Mondiaux ^b	Molasse (n=23)	PAAS ^c
	Min.	Max.	Med	Moy.	Moy.	Moy.	Moy.
La	17,50	36,02	25,21	25,34	41,00	26,92	38,2
Ce	37,16	75,71	55,47	55,58	83,00	55,66	79,60
Pr	4,21	8,41	5,98	6,09	-	6,29	8,83
Nd	16,36	32,44	23,35	23,46	32,00	24,03	33,90
Sm	3,29	6,25	4,59	4,57	6,40	4,52	5,55
Eu	0,62	1,28	0,89	0,89	1,20	0,89	1,08
Gd	2,32	4,56	3,04	3,15	-	3,45	4,66
Tb	0,32	0,66	0,43	0,44	1,00	0,47	0,77
Dy	1,75	3,84	2,36	2,44	-	2,75	4,68
Ho	0,34	0,72	0,47	0,47	-	0,51	0,99
Er	0,90	1,97	1,27	1,30	-	1,50	2,85
Tm	0,13	0,28	0,18	0,19	-	0,21	0,40
Yb	0,84	1,77	1,22	1,25	3,60	1,49	2,82
Lu	0,12	0,25	0,18	0,18	0,70	0,21	0,43

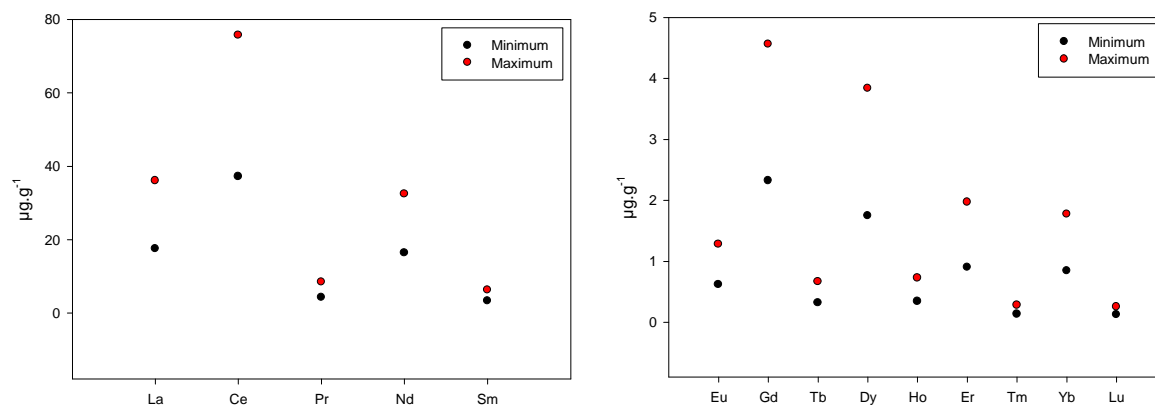


Figure 33 : Représentation graphique des valeurs minimale et maximale des concentrations en REE des sédiments de la Gascogne.

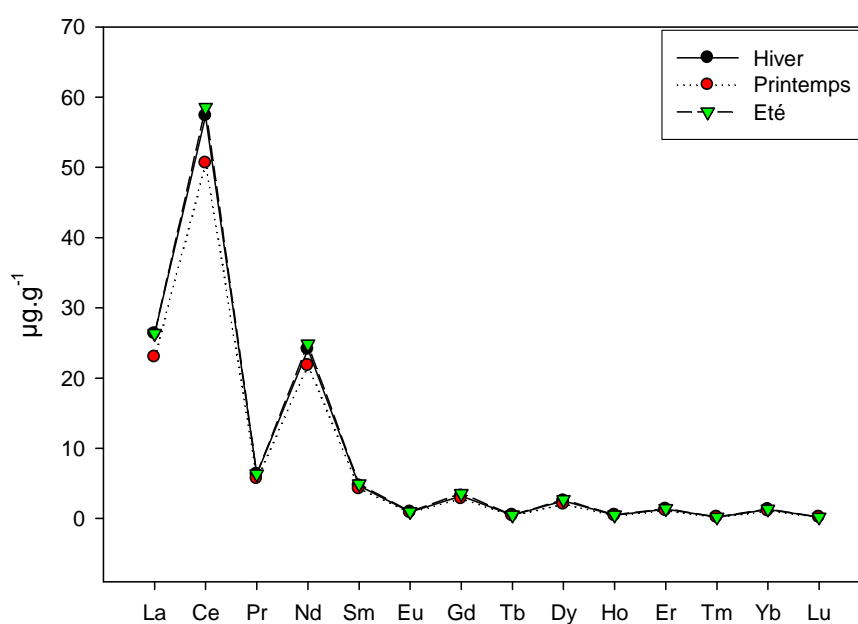


Figure 34 : Variabilité saisonnière des teneurs moyennes en terres rares des sédiments de rivières de la Gascogne

L'analyse de la matrice de corrélation (r^2 de Pearson) réalisée pour les REE de la région (Tableau 19) met en évidence des $r^2 > 0,60$. Suivant le groupe de REE, les coefficients sont plus ou moins significatifs. Ainsi, on note que les terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd, Sm et Eu) présentent de très bonnes corrélations entre elles, avec des r^2 compris entre 0,90 et 0,99. Ces relations, très significatives, s'observent également au niveau des terres rares les plus lourdes (Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu), avec des $r^2 > 0,97$. Ces résultats rejoignent ceux de Tessier (2001) qui a observé des relations similaires entre les REE des matières en suspensions (MES) du Bassin de la Seine.

Tableau 19 : Matrice de corrélation (r^2 ; n=23) des Terres Rares des sédiments de la région Gascogne

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	0,93	0,98	0,97	0,96	0,90	0,64	0,83	0,83	0,80	0,81	0,79	0,83	0,77
Ce		0,95	0,96	0,93	0,90	0,60	0,77	0,77	0,75	0,75	0,71	0,77	0,70
Pr			0,99	0,97	0,90	0,61	0,82	0,82	0,80	0,80	0,77	0,83	0,76
Nd				0,98	0,91	0,61	0,83	0,83	0,81	0,82	0,78	0,84	0,77
Sm					0,94	0,67	0,91	0,91	0,90	0,90	0,88	0,91	0,87
Eu						0,67	0,86	0,86	0,87	0,85	0,82	0,83	0,82
Gd							0,82	0,76	0,68	0,71	0,70	0,68	0,72
Tb								0,99	0,97	0,98	0,97	0,97	0,97
Dy									0,98	0,98	0,98	0,97	0,98
Ho										0,99	0,99	0,99	0,99
Er											0,99	0,99	0,99
Tm												0,98	0,99
Yb													0,98

Ces relations différentielles peuvent traduire, comme l'a observé Tessier (2001), un fractionnement entre les Terres Rares légères et les Terres Rares lourdes. Cet éventuel fractionnement ne peut être vérifié que par le profil des concentrations normalisées par rapport à un matériau de référence (Masuda, 1962 ; Coryell et al., 1963). Les matériaux de référence les plus populaires sont le CI chondrite Orgueil (Nakamura, 1974), le chondritic meteorite Leedy (Masuda et al., 1973), le PAAS de Taylor et McLennan (1985) et le NASC (Gromet et al., 1984). Selon Protano et Riccobono (2002), cette méthode de normalisation par rapport à ces matériaux de référence présente deux avantages : (i) premièrement, elle permet

de s'affranchir de l'effet de l'abondance des REE, relative à leur nombre atomique ; (ii) deuxièmement, non moins importante, c'est la possibilité de percevoir tout fractionnement qui pourrait apparaître dans les REE des échantillons. Ceci parce qu'il est admis qu'il n'y a pas de fractionnement entre les REE des chondrites et du PAAS. Ainsi l'ampleur de l'anomalie apparue dans les profils des REE normalisés, reflète l'histoire géochimique de l'échantillon.

III.2.2. Distribution des profils des REE normalisés dans les sédiments

La normalisation des REE a été réalisée avec le PAAS, qui semble être le mieux adapté pour l'étude des Terres Rares dans les sédiments des rivières (Leleyter, 1998). Le fractionnement entre les terres rares a été évalué par le ratio $(La/Yb)_{normalisé}$ qui, s'il est supérieur à 1, indique un enrichissement des LREE par rapport au HREE et inversement s'il est inférieur à 1. Par ailleurs, les anomalies en cérium (Ce^*) et en europium (Eu^*), dont les valeurs sont liées aux conditions redox (voir chapitre I), ont été respectivement calculées suivant les équations proposées par McLennan (1989) et Leleyter et al. (1999) :

$$Ce^* = Ce_N / (2La_N + Nd_N) + 2/3$$

$$Eu^* = Eu_N / (Sm_N * Gd_N)^{1/2} ; \text{ avec } N = \text{normalisé.}$$

Les résultats de la normalisation montrent que les REE des sédiments gascons sont appauvries par rapport au PAAS, sauf les terres rares moyennes (Sm, Eu et Gd) qui semblent être légèrement enrichies (Figure 35). Les échantillons de la région sont caractérisés par un fractionnement des REE, marqué par un appauvrissement des HREE par rapport aux LREE. Les valeurs de ce fractionnement, $(La/Yb)_N$, sont comprises entre 1,07 et 2 avec une moyenne de 1,52 (Tableau 20). Dans ce profil, l'anomalie en cérium (Ce^* moyenne est environ 1,0) est moins perceptible que celle de l'euporium (Eu^* moyenne est égale à 1,11). Toutefois certains échantillons (notamment TO1 et Gez situés au Sud-Ouest de la zone) présentent une légère anomalie en cérium ($Ce^* = 1,07$ et $1,05$ respectivement).

Ces résultats sur les profils des REE dans les sédiments de la Gascogne, rejoignent ceux de Goldstein et Jacobsen (1988) et de Sholkovitz (1992) qui indiquent que généralement les sédiments de rivières ont des profils de distribution de REE similaires et uniformes caractérisés par un enrichissement des LREE et un appauvrissement des HREE avec de faibles anomalies ou sans anomalies en Ce et Eu.

Cependant l'origine de ce fractionnement dans les systèmes aquatiques est une question qui est actuellement beaucoup discutée au sein des géochimistes. Globalement deux thèses s'affrontent : l'une d'elles estime que le fractionnement dans les sédiments est le produit de la

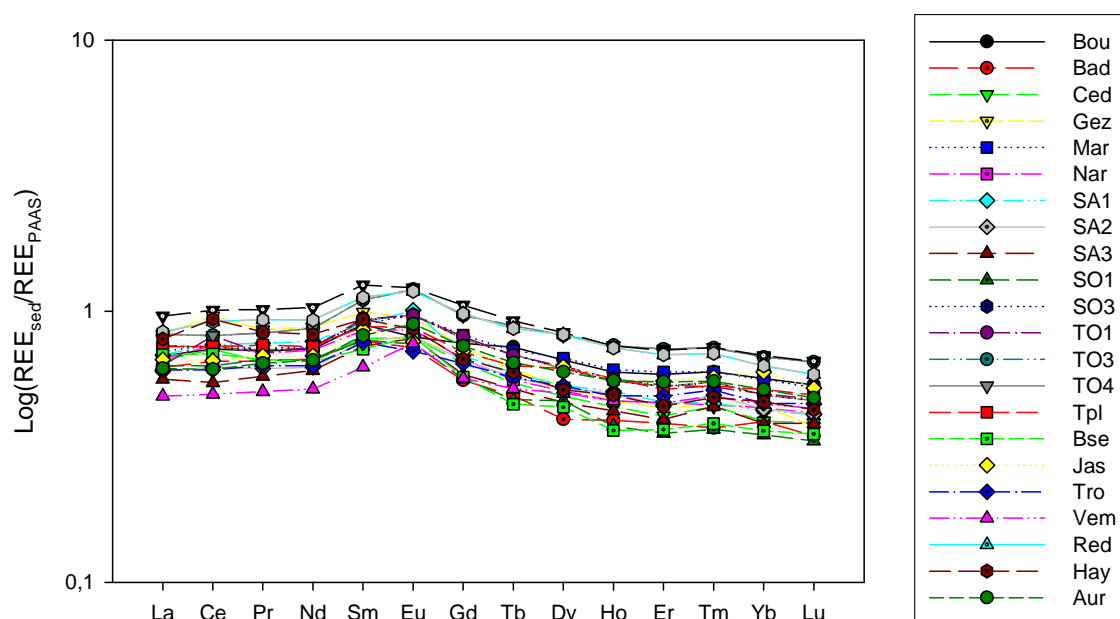


Figure 35 : Profil de distribution des REE des sédiments des cours d'eau gascons normalisés par rapport au PAAS

Tableau 20 : Valeurs des anomalies et du facteur de fractionnement des REE

	Min	Max	Moy
$(La/Yb)_N$	1,07	2,00	1,52
Eu*	0,92	1,28	1,11
Ce*	0,99	1,06	1,00

signature observée dans la roche mère ; l'autre pense plutôt que le fractionnement est lié aux effets des processus physico-chimiques régnant dans les cours d'eau. Keasler et Loveland (1982) ont trouvé, dans les rivières au Nord-ouest du Pacifique, que le profil de distribution des lanthanides dissous était généralement similaire à celui observé dans les roches sédimentaires locales. De même Hall et al. (1995) révèlent que la signature des REE dans les eaux du lac à Newfoundland était similaire à celle des sédiments associés, et que tous les deux étaient semblables à celle de la géologie locale. A l'inverse, Goldstein et Jacobsen (1988), Koeppenkastrup et al. (1991) et Sholkovitz et al (1994) maintiennent que la distribution du profil des REE dans les eaux de surface dépend principalement de la chimie des eaux plutôt que de la géologie de la roche mère drainée.

Récemment, Leybourne et al. (2000) ont estimé que cette apparente contradiction provient de l'échelle employée par ces différents auteurs dans l'approche des processus pouvant causer ces anomalies. Par exemple Elderfield et al. (1990) ont collecté leurs échantillons sur de grandes rivières et il est donc raisonnable que de très grands bassins versants aient tendance à collecter des produits de différentes roches mères. Le tableau 21 de comparaison des teneurs en REE des échantillons de la Gascogne et celles des sédiments mondiaux confirment donc cet argument.

Compte tenu de tout ce qui précède, pour identifier l'origine du fractionnement observé entre les LREE et HREE des sédiments de la Gascogne, nous allons dans un premier temps comparer le profil des sédiments à celui de la roche mère locale (molasse), aux sols de la région et à des fertilisants utilisés dans la région, et dans un deuxième temps, évaluer l'évolution du rapport $(La/Yb)_N$ comparée à l'évolution de certains paramètres physico-chimiques des cours d'eau et des teneurs en éléments majeurs des sédiments.

III.2.3. Origine du fractionnement entre LREE et HREE

Lorsqu'on compare la distribution des REE dans les sédiments et dans la molasse on s'aperçoit que les deux profils présentent quelques similarités (Figure 36). En effet, les REE de la molasse, comme celles des sédiments, présentent un appauvrissement par rapport au PAAS. Les deux profils de distribution indiquent également un appauvrissement des HREE par rapport aux LREE, ainsi qu'une anomalie positive en europium ($Eu^* = 1,10$ pour la molasse) et une absence d'anomalie significative en cérium. Cependant entre les deux profils de distribution, alors qu'on observe une parfaite superposition au niveau des LREE, la partie

des HREE indique en revanche un décalage bien perceptible. Cela explique le rapport $(La/Yb)_N$ légèrement élevé dans les sédiments (1,52) comparé à celui dans la molasse (1,2). Ces résultats révèlent que le fractionnement des REE observé dans les sédiments de la Gascogne hérite en partie de la roche mère locale (molasse). Toutefois, le rapport $(La/Yb)_N$ relativement élevé dans les sédiments, souligne l'action probable d'autres processus post altération qui auraient accentué ce fractionnement originel. Ces processus pourraient probablement être le lessivage ou la dissolution différentielle des deux groupes de REE, comme l'ont déjà observés plusieurs auteurs. Sholkovitz (1992) et Koeppenkastrop et al. (1991) estiment que le fractionnement observé dans les environnements aquatiques est dû à l'adsorption préférentielle des LREE sur les surfaces, alors que les HREE ont tendance se dissoudre plus facilement. De même, Lybourne et al. (2000) mettent en évidence dans leurs travaux que le fractionnement entre les REE dans les eaux de surface est lié au fait que les REE plus enrichies étaient les plus facilement lessivable des sols ou les plus solubles dans les conditions locales de Eh et pH.

En plus de ces processus naturels, l'action de certains fertilisants peuvent contribuer à l'enrichissement d'un groupe par rapport à un autre (Borrego et al., 2004).

Pour éclairer toutes ces hypothèses, nous avons normalisé les REE des sédiments par celles des sols (horizons de surface) et des fertilisants utilisés dans la région. Les résultats de ces normalisations montrent des profils de distribution quasi plats pour les horizons de surface des sols (Figure 37). A l'inverse, les profils issus de la normalisation avec les fertilisants indiquent un appauvrissement des REE des sédiments par rapport à celles des fertilisants. Ces résultats soulignent d'une part la similitude entre la signature géochimique des sédiments et celle des horizons de surface des sols de la région, et d'autre part l'action quasi négligeable de l'apport des fertilisants dans la distribution des REE des sédiments. Puisque la distribution des REE des sédiments reflète celle des sols de la région, nous pouvons lier le fractionnement, observé dans les sédiments, aux processus pedogénétiques. Lorsqu'on étudie l'évolution de ce fractionnement par rapport aux constituants majeurs des sédiments, on s'aperçoit que plus $Ca+Mg$ diminue, plus $(La/Yb)_N$ augmente (Figure 38). A l'inverse plus le taux de $Fe+Mn$ et Al augmente dans les sédiments (ie moins de $Ca+Mg$) plus $(La/Yb)_N$ augmente. Aussi l'anomalie en cérium (Ce^*) augmente lorsque $Ca+Mg$ diminue. L'influence du phosphore n'est pas du tout significative dans le fractionnement des REE, confirmant ainsi l'action mineure des apports de fertilisants dans le fractionnement des REE puisque souvent certains engrais phosphatés contiennent des éléments traces, notamment Cd et les REE.

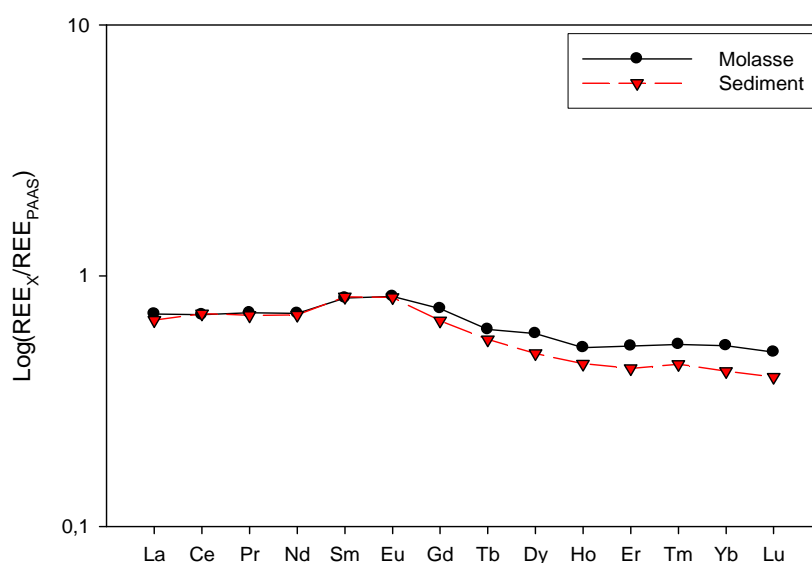


Figure 36 : Comparaison des profils de distribution de REE des sédiments et de la molasse normalisés par rapport au PAAS. X= concentration de REE dans la molasse et dans les sédiments.

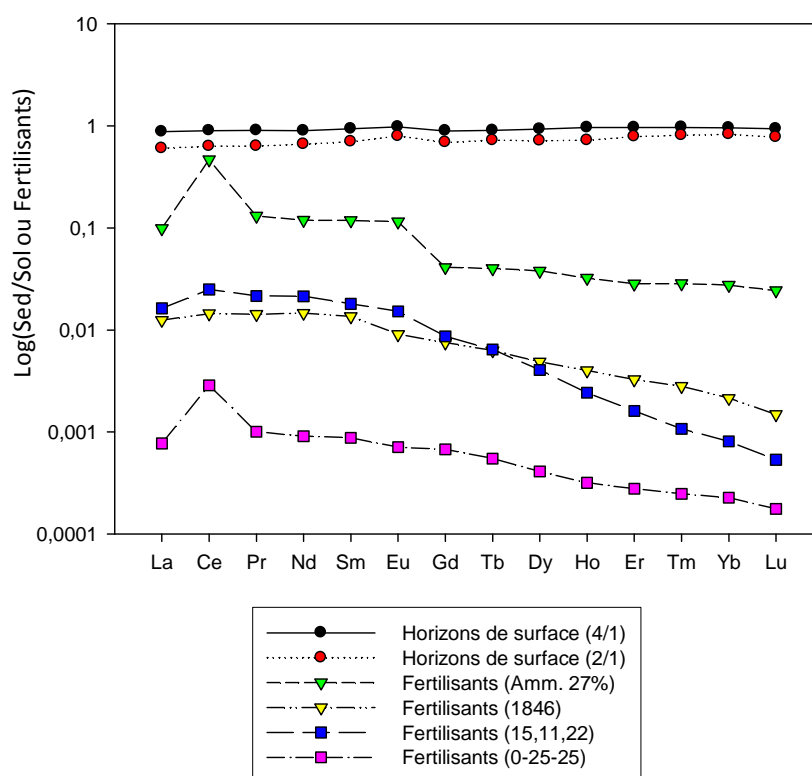


Figure 37 : Profils de distribution des REE des sédiments des cours d'eau gascons normalisés par rapport aux horizons de surface des sols et par rapport à différents fertilisants. Sed= sédiment.

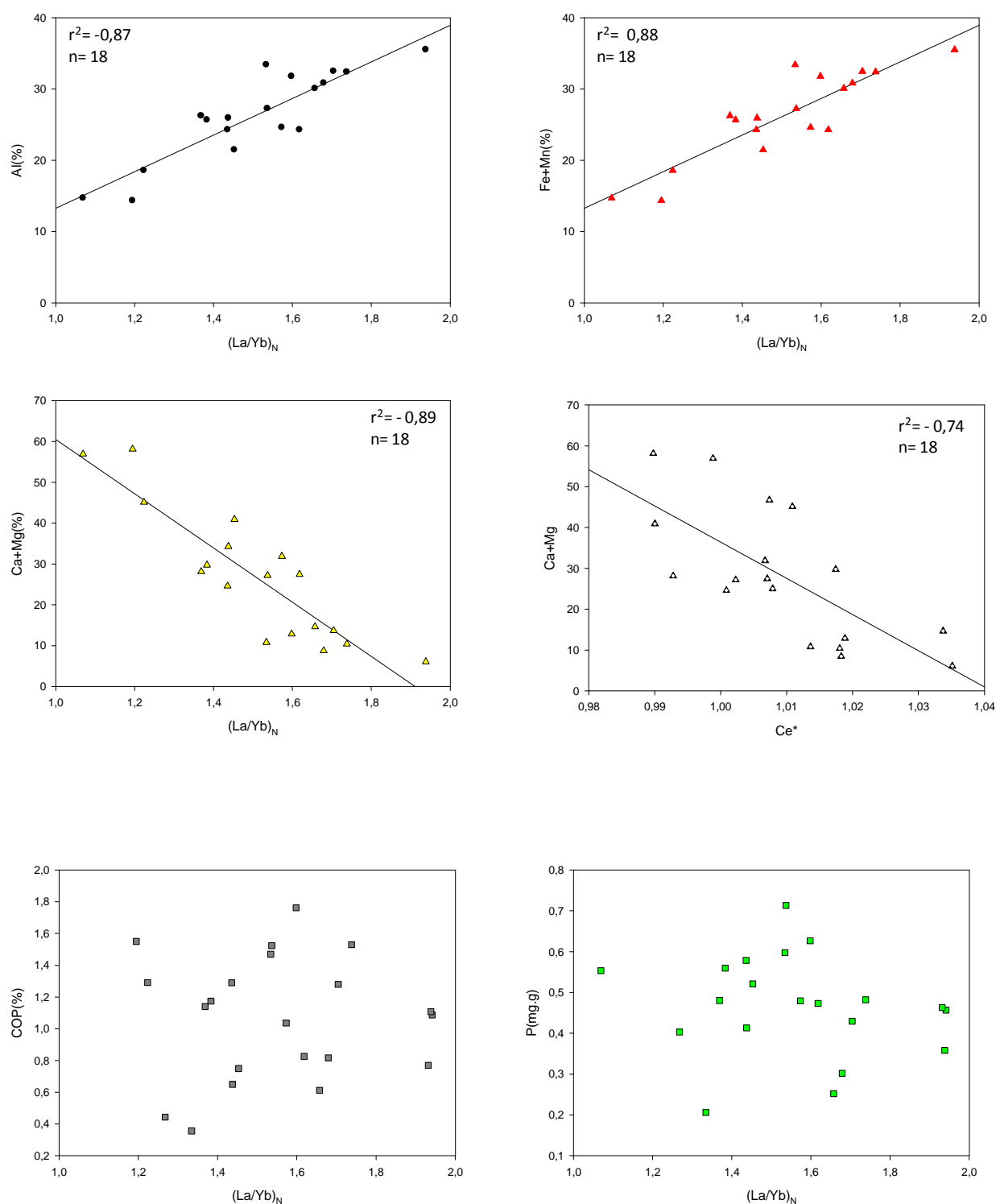


Figure 38 : Relation entre la proportion des éléments majeurs et $(La/Yb)_N$, ainsi que Ce^* au sein des sédiments des cours d'eau gascons.

Ces résultats confirment ceux de Laveuf et al. (2008) qui montrent que la décarbonatation des sols occasionne un enrichissement des REE dans les résidus des sols. En effet durant la décarbonatation, les REE sont enrichis à cause de la dissolution préférentielle du carbonate de calcium qui conduit au lessivage de Ca et à l'enrichissement résiduel des éléments les moins mobiles. Puisque dans les environnements carbonatés les terres rares moyennes à lourdes sont d'une part préférentiellement complexées par les carbonates, et d'autre part relativement moins abondantes dans les minéraux résiduels (Cao et al., 2001 ; Compton et al., 2003), tout processus de lessivage aura tendance à plus les affecter que les LREE. Parmi ces dernières le cérium est le moins mobile à cause de sa forte liaison avec les oxydes de Fe/Mn (Laveuf et al., 2008). En effet lors de la pédogenèse, l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} , confère à Ce une relative stabilité par rapport aux autres REE, pouvant conduire à l'apparition d'une anomalie positive dans les profils des REE.

On pourrait à partir de ces résultats résumer l'origine du fractionnement des REE dans les sédiments en deux points :

1- la mise en place des sols par érosion chimique de la molasse a accentué le fractionnement originel des REE dans la molasse. Ce processus a occasionné le lessivage des REE (en particulier les terres rares moyennes et lourdes) vers les cours d'eau entraînant un appauvrissement des HREE par rapport au LREE dans les sols, et inversement un enrichissement des HREE par rapport aux LREE dans les phases dissoutes, comme l'a observé Baque (2006) dans les eaux de la région. Ce lessivage a probablement été favorisé par la relative abondance des HREE dans les phases non résiduelles comparées aux LREE. Les résultats de plusieurs travaux (Leleyter et Probst, 1999 ; Hernandez et al., 2003 ; Aubert et al., 2004 ; Laveuf et al., 2008) sur les sédiments et les sols vont dans ce sens. Néanmoins cette hypothèse, dans nos cas d'étude, ne pourra être vérifiée que dans le chapitre V grâce aux résultats de l'extraction séquentielle.

2- après ce lessivage, un processus physique (probablement l'éluviation) a conduit à une translocation des particules fines vers les cours d'eau pour former les sédiments de fond. Ce second processus (qui est uniquement physique) s'est déroulé sans fractionnement des REE puisque toute la fraction est sensée migrer (Laveuf et al., 2008).

Sur la base de cette description chronologique, nous pouvons supposer que les processus post formation des sédiments (action des paramètres physico-chimiques de l'eau) n'ont pas affecté de façon significative le fractionnement des REE dans les sédiments de fond de la Gascogne.

La preuve, lorsqu'on établit les relations entre $(La/Yb)_N$ et les paramètres physico-chimiques (pH, Cl, COD et HCO_3) de la phase dissoute, on observe aucune valeur significative de r^2 (Figure 39). Aussi, n'ayant pas pu mesurer Eh au cours de nos travaux, on peut néanmoins affirmer, à la vue des anomalies en Eu et Ce, qu'il n'y a également pas d'influence majeure du potentiel redox sur la distribution des REE dans les sédiments de la région. En effet, l'anomalie en Eu observée dans les sédiments provient de la molasse lors de sa formation sous des conditions probablement réductrices. Selon Taylor et McLennan (1988), sous conditions réductrices, l'Eu(III) se réduit en Eu(II) qui acquiert des caractéristiques chimiques similaires à celles du strontium. Il se produit alors une substitution de ce dernier par Eu dans les minéraux carbonatés, les feldspaths ou les Ca-plagioclases, occasionnant ainsi un enrichissement de ces minéraux en europium. Cette anomalie peut également être liée à la présence de certains minéraux tels que l'orthose qui présente naturellement un enrichissement en europium (Aubert, 2001). Cependant lorsqu'on normalise nos échantillons avec ce minéral (Figure 40) on aperçoit une très forte anomalie négative en Eu et un enrichissement des REE, notamment des HREE des sédiments gascons par rapport à l'orthose (Figure 40).

Les résultats de ce paragraphe confirment ceux obtenus précédemment avec les éléments majeurs, en confortant le caractère intégrateur, de la lithologie et des différents processus d'altération, des sédiments de rivières. On peut ainsi supposer que la qualité des sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne, reflète en partie l'état des horizons de surface des sols de la région qui demeurent le compartiment privilégiés des apports anthropiques, aussi bien diffus que ponctuels. Toutefois, il est à noter que les cours d'eau peuvent aussi recevoir directement ces apports anthropiques sans transiter par les sols.

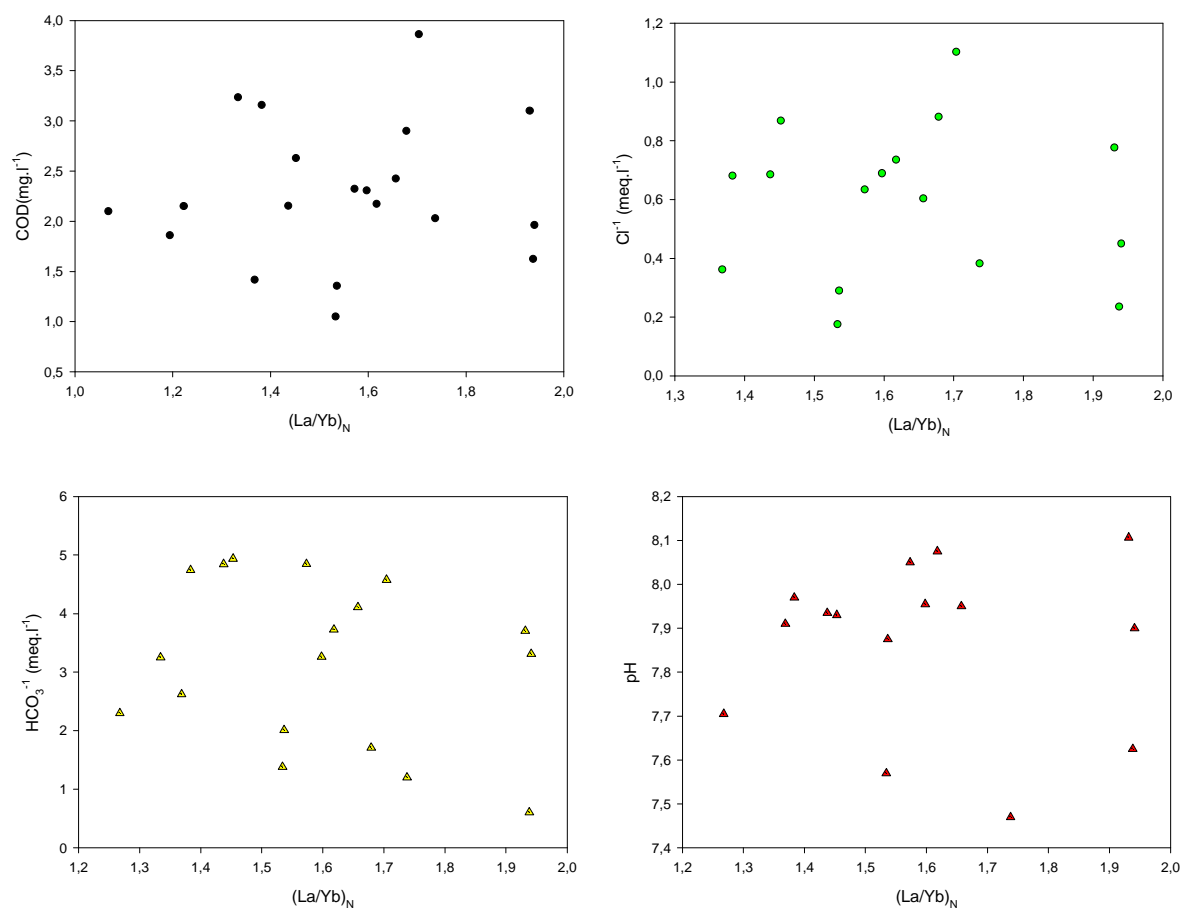


Figure 39 : Relation entre les paramètres de la phase dissoute (pH, Cl, COD et HCO_3) et le rapport $(La/Yb)_N$ au sein des sédiments des cours d'eau gascons.

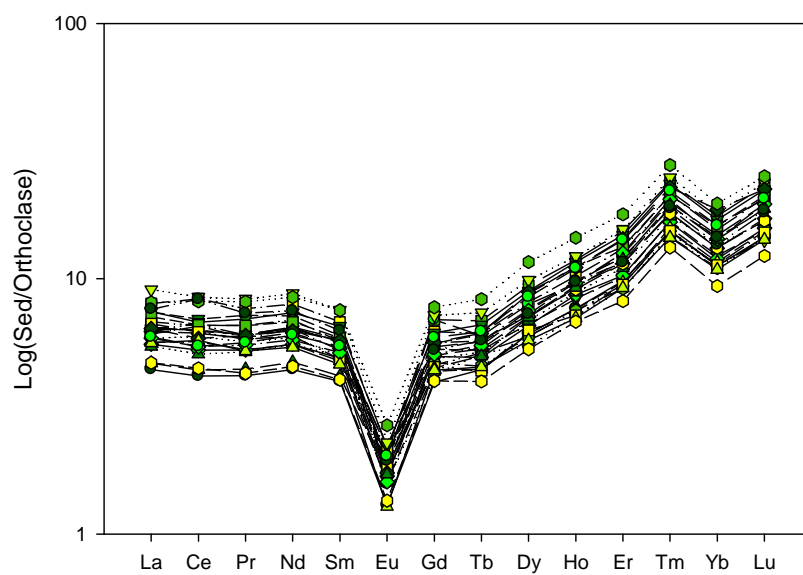


Figure 40 : Profils de distribution des REE des sédiments des cours d'eau gascons normalisés par rapport à l'orthose.

III.3. Les PHE dans les sédiments

III.3.1. Les teneurs dans la fraction fine (<63µm)

Le tableau 22 indique qu'en moyenne, le PHE le moins abondant dans les sédiments gascons est Cd ($0.11 \mu\text{g.g}^{-1}$), alors que Zn et Cr présentent de loin les concentrations les plus élevées (140.59 et $84.98 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivement). Pour les autres PHE, les concentrations varient entre $8.15 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Co) et $43.92 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Ni). Dans l'ensemble les valeurs moyennes sont très proches de la médiane. Il y a donc, à l'échelle de la région, peu de dispersion dans les concentrations des PHE mesurés. L'ordre d'abondance des PHE dans les sédiments de la Gascogne s'établit comme suit: $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Co} > \text{Cd}$. La similitude entre la signature géochimique de la molasse et celle des sédiments (Figure 41), traduit que cette abondance des PHE dans les sédiments est liée à celle de la roche mère locale (molasse). Des anomalies positives en Cd et à un degré moindre en Pb et Co sont à souligner dans cette normalisation. Cela suppose qu'il y a probablement pour ces éléments un apport autre que celui de la molasse dans les sédiments de la Gascogne. La légère anomalie négative en As peut s'expliquer par son très fort taux de ITD (40%), qui tend à diminuer sa teneur dans la phase particulaire.

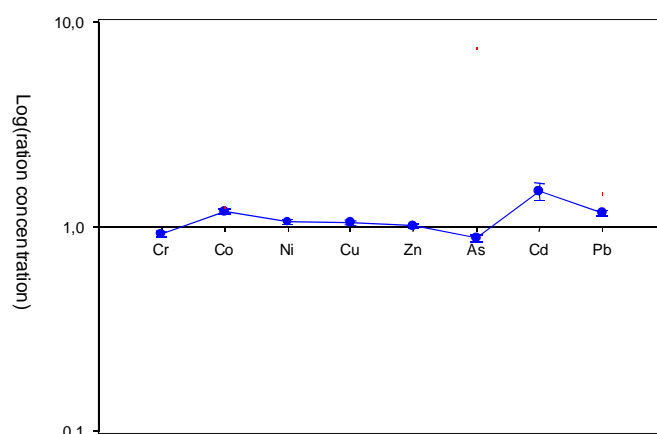


Figure 41 : Normalisation des PHE des sédiments de la Gascogne par rapport à ceux de la roche mère locale (molasse).

Pour évaluer la qualité environnementale des sédiments de la Gascogne, nous avons comparé dans le tableau 21, les concentrations des PHE des sédiments de la région aux valeurs guides américaines développées à partir d'une base de données d'effets biologiques (BEDS) que pourraient occasionner certaines concentrations de polluants dans les sédiments (Long et Morgan, 1990 ; Long et al., 1995). Deux seuils sont proposés dans ce guide : ERL (Effects Range-Low) et ERM (Effects Range-Median). Les concentrations inférieures à ERL

produisent rarement des effets biologiques; celles comprises entre ERL et ERM peuvent conduire occasionnellement des effets néfastes sur les communautés benthiques ; enfin les valeurs supérieures à ERM causent fréquemment des effets biologiques dans les cours d'eau. Les concentrations moyennes, et même maximales, des PHE dans les sédiments gascons sont toutes inférieures à ERL. Seule la concentration maximale de Cr ($84,98 \mu\text{g.g}^{-1}$) est légèrement supérieure à la valeur guide ERL ($81 \mu\text{g.g}^{-1}$).

A la vue de ces résultats nous pouvons supposer que les sédiments de fond de la Gascogne sont de qualité relativement bonne. Néanmoins selon Salomons et Förstner (1980) l'évaluation de la qualité d'un sédiment ne doit pas se limiter uniquement à la détermination de la concentration totale, car la toxicité d'un élément dépend aussi de la nature de son association dans le sédiment. Les prochains chapitres de ce travail nous donnerons des informations à cet effet.

Tableau 21 : Teneurs en PHE des sédiments de la Gascogne comparées aux valeurs guides américaines. ERL: Effects Range-Low; ERM: Effects Range-Median

PHE ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Sédiments de rivières de la Gascogne (< 63 μm) n=62				ERL	ERM
	Min	Max	Med	Moy		
Cr	33,49	84,98	50,51	52,98	81,00	370,00
Co	8,15	33,16	13,27	14,43	-	-
Ni	17,01	43,92	27,59	28,20	20,90	51,60
Cu	11,25	29,62	18,47	18,86	34,00	270,00
Zn	55,46	140,59	80,08	81,73	150,00	410,00
As	8,77	27,48	14,44	15,15	8,20	70,00
Cd	0,11	0,79	0,27	0,30	1,20	9,60
Pb	16,52	41,94	23,95	24,90	46,70	218,00

III.3.2. Variabilité spatio-temporelle des PHE

Etant donné que les conditions hydrologiques, variant selon la saison, peuvent influencer la concentration des éléments chimiques dans les systèmes aquatiques, nous avons comparé les concentrations des PHE dans les sédiments, prélevés au cours des différentes campagnes (hiver, printemps et été). Dans l'ensemble, la variation des concentrations, d'une saison à une autre, n'est pas assez significative (Figure 42). Le rapport Max/Min des concentrations n'excède pas 1,3. Toutefois, nous observons que les concentrations des sédiments prélevés en

été sont légèrement plus élevées que celles des deux autres saisons. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que durant l'été la pluviométrie étant moins importante, le débit des eaux est faible, ce qui favorise plus de dépôt de particules fines dans les fonds des cours d'eau, entraînant ainsi des concentrations plus élevées en PHE. En effet, comme nous l'avons précisé dans le chapitre I, les particules fines adsorbent de façon privilégiée les PHE. Il est donc logique que pendant la saison estivale, les sédiments présentent des valeurs légèrement plus élevées que les saisons où la pluviométrie et le débit sont relativement élevés, et mobilisent par transfert vers l'aval.

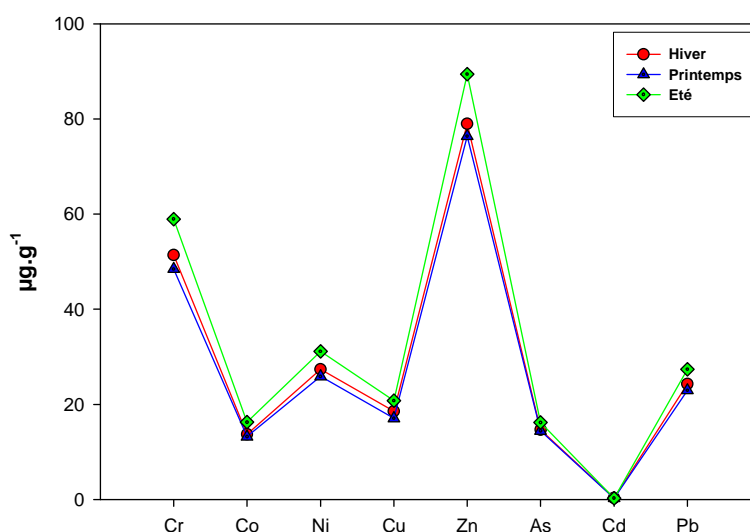


Figure 42 : Variation saisonnière (hiver, printemps, été) des teneurs en PHE des sédiments (< 63 μm) des cours d'eau gascons.

La distribution spatiale des PHE, illustrée par les figures 43(a), 43(b), 43(c) et 43(d) indique globalement une faible variabilité, à l'exception de quelques stations. Les teneurs en chrome évoluent en moyenne entre 40 et 60 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Seules deux stations, TO3 (66.44 $\mu\text{g.g}^{-1}$) et Red (69.50 $\mu\text{g.g}^{-1}$), situées dans le bassin du Touch se distinguent de l'ensemble.

Les concentrations en Co sont, pour la majorité des stations, comprises entre 10 et 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Une seule station se démarque de ce groupe : TO1 (24.95 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Pour les concentrations en nickel, on observe également très peu d'évolution à l'échelle de la région. Excepté 4 stations (TO1, TO2, TO3 et Red) dont les teneurs sont respectivement de 35 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 33.48 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 33.92 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 37.13 $\mu\text{g.g}^{-1}$, les autres stations varient aux alentours de 20 et en dessous de 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

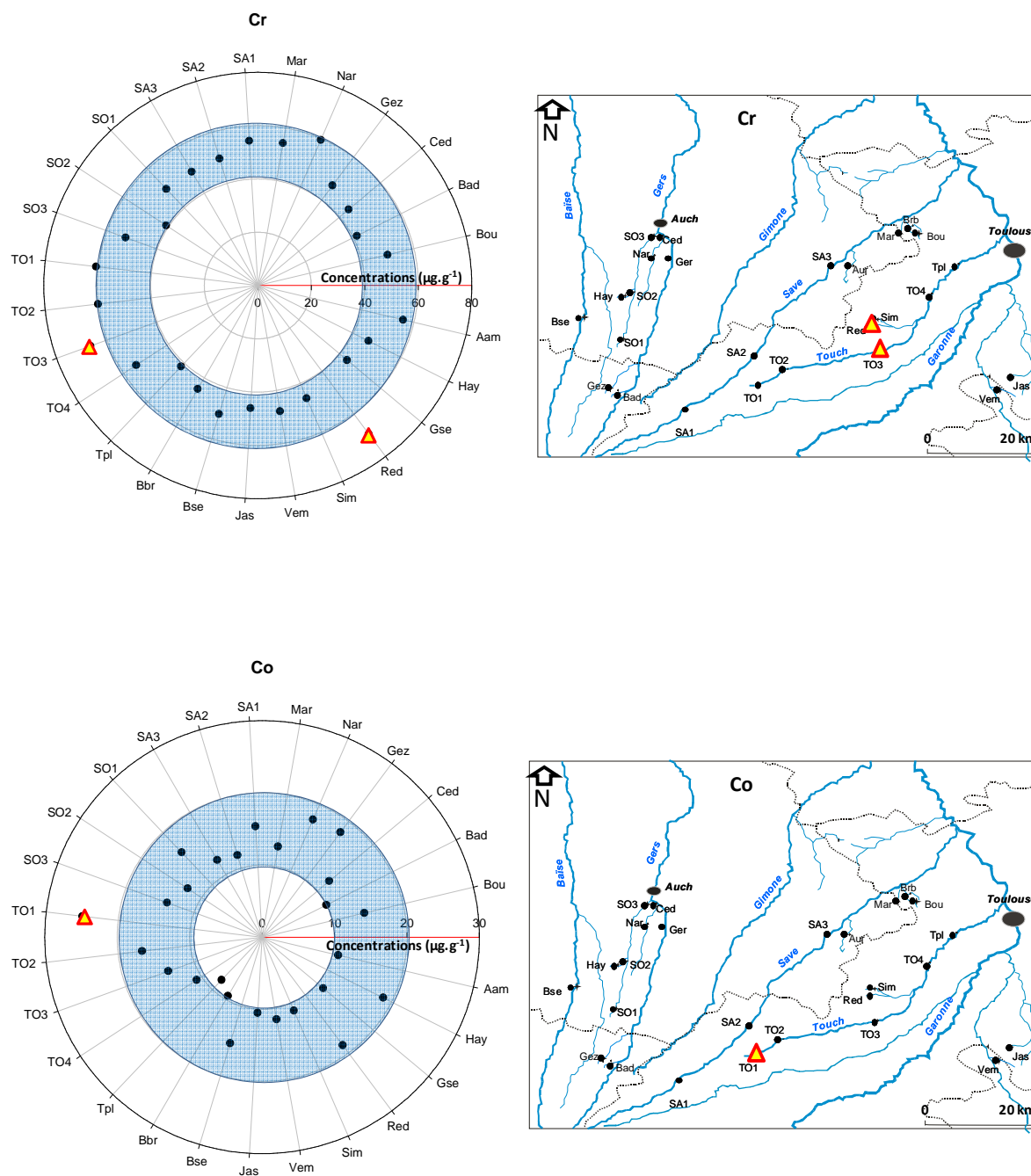


Figure 43(a) : Distribution spatiale des concentrations en Cr et Co avec identification des intervalles moyens de variation des valeurs (en bleu) et des valeurs les plus élevées (triangle jaune).

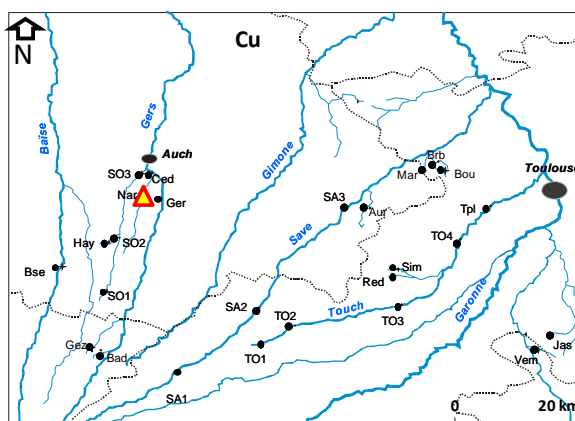
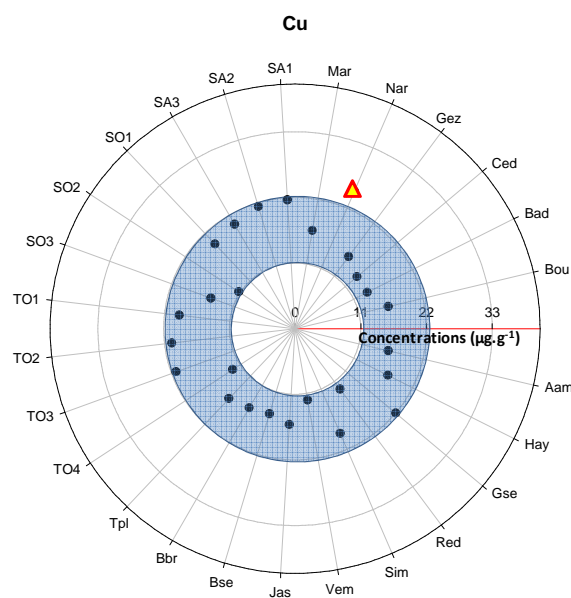
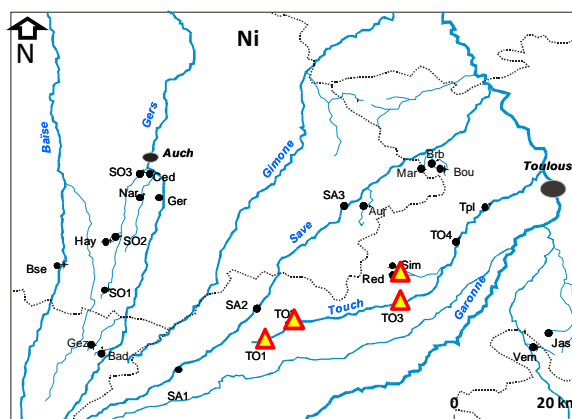
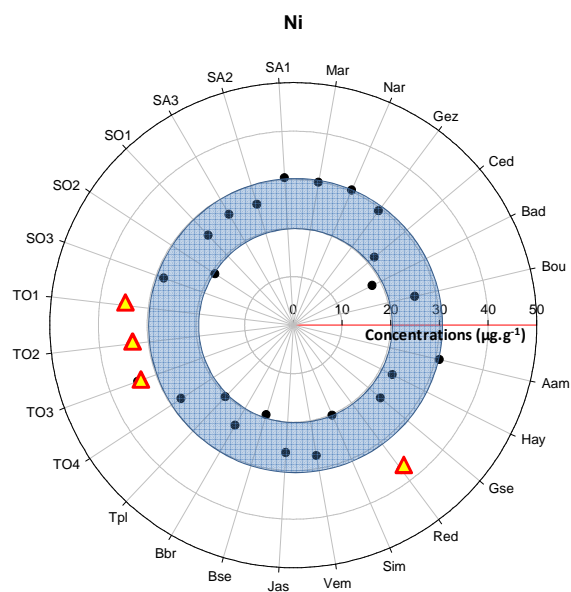


Figure 43 (b) : Distribution spatiale des concentrations en Ni et Cu avec identification des intervalles moyens de variation des valeurs (en bleu) et des valeurs les plus élevées (triangle jaune).

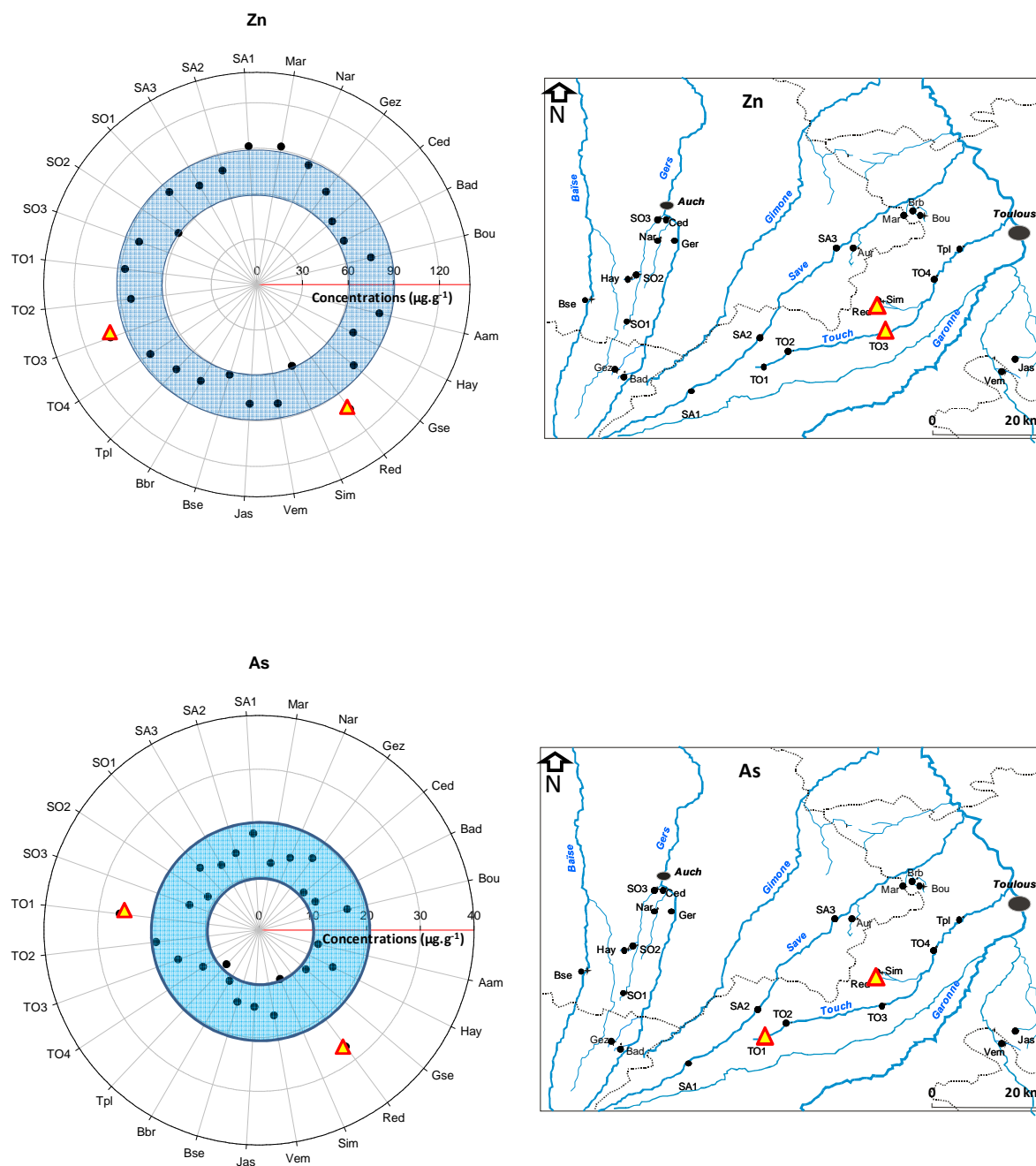


Figure 43(c) : Distribution spatiale des concentrations en Zn et As avec identification des intervalles moyens de variation des valeurs (en bleu) et des valeurs les plus élevées (triangle jaune).

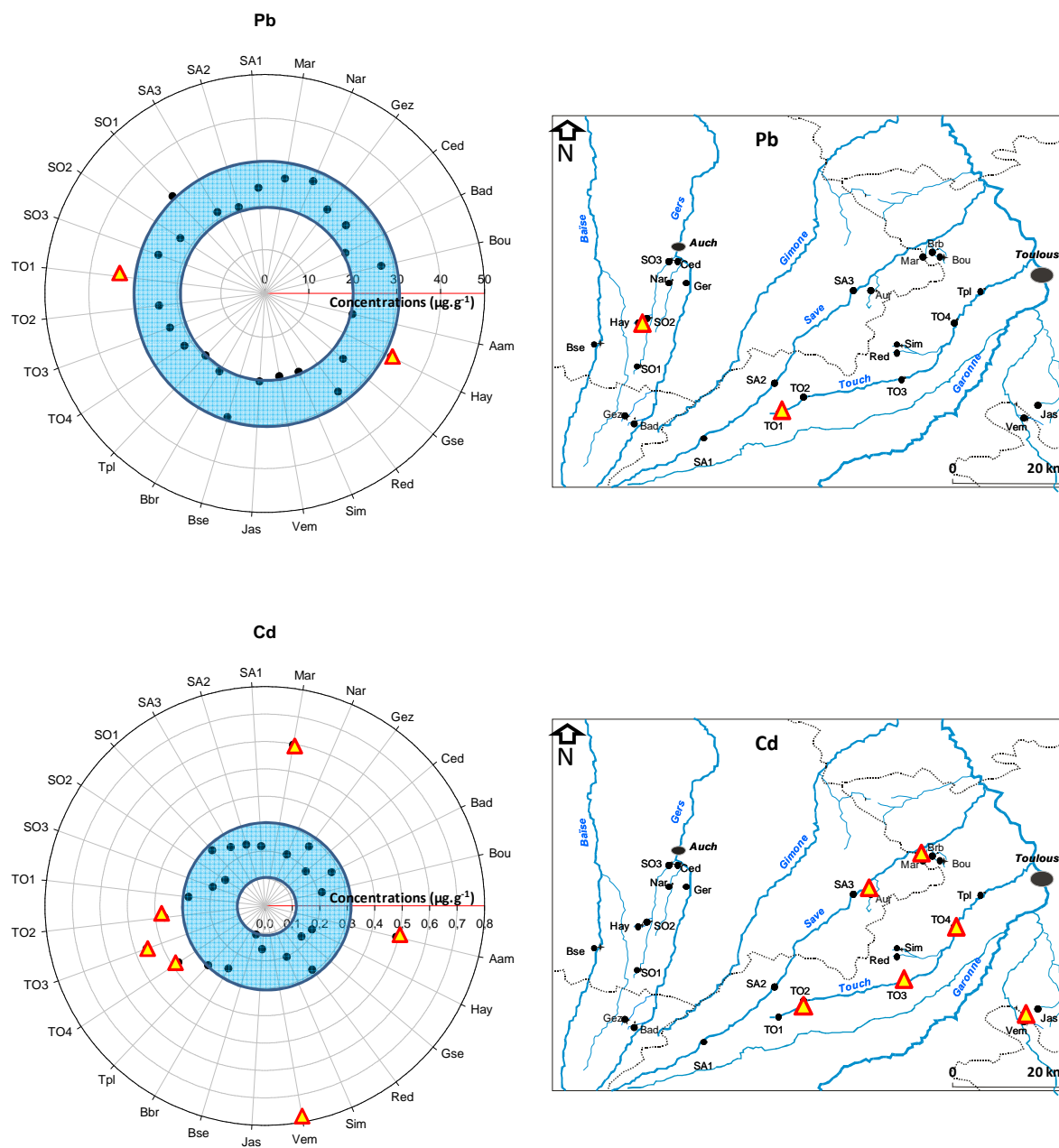


Figure 43(d) : Distribution spatiale des concentrations en Pb et Cd avec identification des intervalles moyens de variation des valeurs (en bleu) et des valeurs les plus élevées (triangle jaune).

Les concentrations en cuivre dans les sédiments de la Gascogne, ont aussi une faible variabilité spatiale avec des valeurs comprises entre 11 et environ 22 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Les valeurs des concentrations en Zn (60 à 90 $\mu\text{g.g}^{-1}$) et en As (20 à 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$) ont également des variabilités spatiales très peu marquées à l'échelle de la région. Seul le bassin du Touch présente quelques sédiments avec des concentrations relativement élevées.

La distribution de Pb est également identique à celles des PHE décrits précédemment. Ces valeurs évoluent de 20 à 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$ environ pour l'ensemble des stations. Deux stations se situent au-delà de cette gamme (TO1 et Hay).

Le cadmium, est l'élément qui présente la plus grande disparité spatiale avec un facteur de variation avoisinant 8. Les stations les plus concentrées sont Vem (0.79 $\mu\text{g.g}^{-1}$), Mar (0.60 $\mu\text{g.g}^{-1}$), Aur (0.49 $\mu\text{g.g}^{-1}$), TO3 (0.46 $\mu\text{g.g}^{-1}$), TO2 et TO4 (0.37 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Le reste des échantillons a des concentrations comprises entre 0.1 et 0.3 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

En résumé, deux observations essentielles sont à noter:

- les concentrations des PHE des sédiments évoluent très peu (voire pas du tout) d'une saison à une autre. Ceci traduit que le changement de saison et de conditions hydrologiques ont peu d'influence sur les teneurs des PHE dans les sédiments de la Gascogne. Il y a néanmoins une légère augmentation de ces concentrations en été, due probablement à l'effet hydrologique moins important pendant cette période de l'année.
- une faible variabilité spatiale des concentrations des PHE et une relative similarité entre les signatures géochimiques des sédiments et celle de la molasse. On peut donc estimer que les processus naturels ou anthropiques, qui influencent généralement les concentrations en éléments traces dans l'environnement, varient très peu et sont probablement d'une faible ampleur à l'échelle de la zone d'étude, confirmant ainsi les résultats précédents au niveau des REE. A noter que Cd se distingue des autres éléments grâce à sa relative anomalie positive dans les sédiments normalisés par rapport à la molasse, ainsi qu'à la grande disparité spatiale de ses concentrations à l'échelle de la région.

III.3.3. Relations entre les PHE et les éléments majeurs des sédiments

L'analyse en composante principale (ACP) est un outil statistique généralement utilisé dans les études géochimiques pour simplifier le nombre de variables et faciliter l'interprétation des données (Facchinelli et al., 2001 ; Liu et al., 2003). De plus cette analyse multivariable permet

d'identifier les paramètres susceptibles d'influencer la distribution des concentrations des PHE dans des milieux tels que les sédiments (Tuncer et al., 1993 ; Fernandez et al., 1994), les sols (Einax et Soldt, 1999 ; Mico et al., 2006) et les eaux (Cave et Reeder, 1995).

Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé une analyse en composante principale. Dans ce but, les teneurs en PHE, en certains éléments majeurs (Al, Fe, P et Ca) et en COP ont été retenus respectivement comme variables passives et actives pour différencier les groupes d'éléments qui présentent un profil de concentration proche au sein des sédiments. L'inertie des axes principaux a été exprimée en % de variance. Les résultats de l'ACP sont présentés dans le tableau 22. Selon ces résultats, trois composantes (Comp1, Comp2 et Comp3) présentent des valeurs propres supérieures à 1 et cumulent à elles trois environ 80% de la variance totale. Les facteurs de chargement du PCs (connu comme vecteurs propres ou comme poids) sont également représentés dans ce tableau, où les valeurs supérieures à 0,5 sont considérés comme significatives et donc marquées en gras. L'ensemble des variables a ainsi été réduit et étudié dans trois dimensions principales (Figures 44).

Tableau 22 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) : pourcentage de variance pour chaque composante et coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes, Comp1, Comp2 et Comp3.

Composantes	Valeurs propres			Matrice des composantes			
	variance	% variance	% de variance cumulé	Eléments	Comp 1	Comp 2	Comp 3
1	7,17	51,2	51,2	COP	0.43	0.55	0.57
2	2,83	20,2	71,4	Al	-0.89	-0.05	-0.02
3	1,18	8,4	79,9	Ca	0.17	0.72	0.31
4	0,87	6,2	86,1	Fe	-0.93	-0.09	-0.11
5	0,66	4,7	90,8	Mn	-0.53	0.19	0.55
6	0,4	2,9	93,6	P	0.22	0.71	0.03
7	0,3	2,1	95,8	Cr	-0.92	0.22	0.14
8	0,24	1,7	97,5	Co	-0.85	-0.29	-0.07
9	0,15	1,1	98,6	Ni	-0.89	0.32	0.32
10	0,08	0,6	99,1	Cu	-0.86	0.41	0.1
11	0,06	0,4	99,6	Zn	-0.77	0.44	0.28
12	0,03	0,2	99,8	As	-0.86	-0.14	0.03
13	0,02	0,1	99,9	Cd	-0.01	0.82	0.2
14	0,01	0,1	100,0	Pb	-0.72	-0.40	0.31

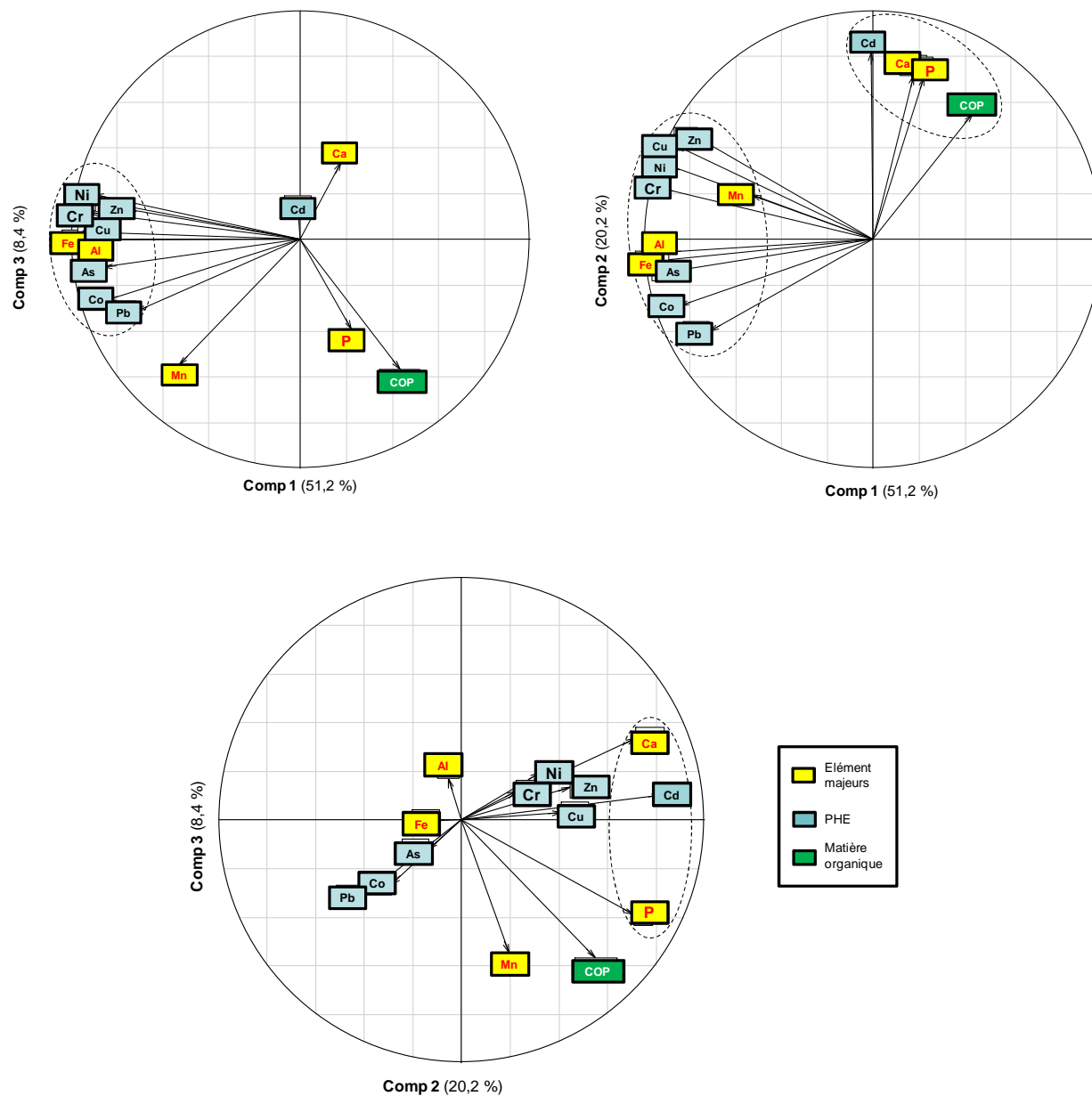


Figure 44 : Représentation des concentrations en PHE, éléments majeurs et en COP dans trois dimensions suivant les composantes 1, 2 et 3 dans une ACP.

La première composante principale (Comp1) domine très largement sur les deux autres et représente environ 51,2% de la variance totale. Elle montre un haut chargement en Pb, Cu, Cr, Co, Ni, Cu, As, Zn, Al, Fe (facteurs de chargement $>0,70$) et à un degré moindre en Mn avec un facteur de chargement d'environ 0,50. Parmi ces PHE, deux sous groupes sont à distinguer : le premier comprend Pb, Co et As, et le second est composé de Cr, Cu, Ni et Zn. La forte association de Al et Fe avec Comp1 traduit que cette composante exprime l'action des minéraux argileux et des oxydes fer dans le contrôle des PHE. En effet l'aluminium et le fer sont généralement associés aux phyllosilicates, notamment les feldspaths (qui se trouvent dans les fractions granulométriques argileuses et limoneuses fines), ainsi qu'aux oxydes et hydroxydes de fer. D'autres travaux (Hardy et al., 1999 ; Sterckeman et al., 2002) ont montré une augmentation des éléments traces au cours de l'argilisation des micas et des chlorites. Cette augmentation se déroule au cours de deux processus minéralogiques bien distincts qui sont la microdivision des minéraux primaires (affectant principalement les particules des fractions limoneuses) et une transformation géochimique et minéralogique des minéraux primaires altérables en minéraux secondaires (argiles et oxyhydroxydes de fer). La microdivision conserve les teneurs initiales en éléments traces du minéral primaire, alors que la transformation en argile est marquée par une légère augmentation des éléments traces associée à une forte perte en potassium due à l'instabilité de ce cation interfoliaire au début de l'altération. En effet les éléments traces se situeraient dans des sites cristallographiques mieux protégés, dans les couches octaédriques des feuillets d'argiles.

L'origine de la discrimination des deux groupes de PHE associés à cette composante est difficile à établir à ce stade du travail. En effet lorsqu'on observe leur distribution dans le plan (Comp1-Comp2), on remarque que le groupe composé de Cr, Cu, Ni et Zn est plus influencé par les oxydes de Mn, alors que le second groupe (As, Pb et Co) s'oriente beaucoup plus vers les oxydes de fer et les argiles. Cependant si on les place dans le plan (Comp1-Comp3) on s'aperçoit que Mn se détache et tous les PHE viennent se grouper autour de Al et Fe. Plusieurs inconnues telles que l'influence anthropique d'un groupe par rapport à un autre, et les proportions labiles et résiduelles de chaque élément pourraient être à l'origine de cette discrimination.

La seconde composante (Comp2) représente 22,2% de la totalité de la variance. Elle associe fortement Cd, Ca, P et COP. Ces éléments pouvant avoir une origine naturelle ou anthropique, cette composante semble être le reflet du mélange d'apports anthropiques et d'apports naturels. En effet, du fait de son lien avec le phosphore on peut penser que le cadmium a une

origine anthropique dans les sédiments gascons, car les engrais phosphatés sont souvent identifiés comme sources importantes de pollution en Cd en région rurale (Avril, 1992 ; Nicholson et al., 2003 ; Mico et al., 2006). Cependant, la relation entre Cd et Ca dans nos échantillons, traduit certainement une origine naturelle (altération des roches carbonatées sous-jacentes par les processus physico-chimiques) de ce PHE dans les sédiments de la région. En effet, plusieurs travaux (McBride, 1980 ; Davis et al., 1987 ; Zachara et al., 1991 ; Stipp et al., 1992 ; Chiarello et al., 1997 ; Martin-Garin et al., 2002) réalisés au cours de ces dernières années, ont observé la même association entre Cd et les minéraux carbonatés. Selon ces auteurs, une telle association, dans un milieu, indique que la distribution en Cd est dominée principalement par la concentration initiale dans la roche mère, mais surtout par l'adsorption chimique qui est le processus majeur intervenant dans cette relation. En effet, du fait de leurs rayons ioniques proches, Cd^{2+} (0,095 nm) a tendance à se substituer à Ca^{2+} (0,100 nm) dans les minéraux carbonatés (McBride, 1980 ; Pickering, 1983) sous l'influence du pH conduisant à la formation de CaCO_3 - CdCO_3 ou de CdCO_3 dont la prédominance est fonction de la teneur en cadmium (Papadopoulos et Rowell, 1988 ; McBride, 1980). D'ailleurs les résultats des travaux de Dubois et al. (2002) réalisés dans le Jura Suisse ont montré que les teneurs en Cd observées dans les sols calcaires sont liées à la pédogenèse suite à la dissolution des carbonates.

Enfin la troisième composante (Comp3) représente environ 8% de la variance totale. Seul Mn et COP présente un chargement significatif (0,55 et 0,57, respectivement) par rapport à cette composante. Aucun PHE n'est associé à cette composante, ce qui souligne l'influence relativement faible des oxydes de Mn et de la matière organique dans le contrôle des PHE des sédiments de fond de la région.

De cette étude statistique, on peut retenir que Cd révèle un comportement singulier par rapport aux autres PHE étudiés. En effet alors que la distribution de Cu, Co, Cr, As, Pb, Ni et Zn est contrôlée par les aluminosilicates (minéraux argileux, feldspath, micas) et/ou par les oxy-hydroxydes d'Al, de Fe et de Mn (à un degré moindre), la concentration en Cd des sédiments est plutôt gouvernée par les minéraux carbonatés et le phosphore. L'action de la matière organique semble négligeable dans la distribution des PHE (excepté Cd). Cela s'explique probablement par les faibles teneurs en COP (< 2%) des sédiments de la région.

IV. CONCLUSION

Les eaux de la région sont caractérisées par un pH alcalin tamponné (pH 7,47 à pH 8,11). Elles sont dominées, à plus de 70%, par les bicarbonates et le calcium, qui sont très fortement associés à l'échelle de la région. L'origine de ces éléments est essentiellement lithogénique, sauf que dans les zones fortement cultivées, ces apports naturels sont accentués. Dans ces cours d'eau les chlorures et le sodium sont également fortement liés. Leurs concentrations, à certains endroits de la région, sont plus ou moins affectées par les activités anthropiques (notamment par les rejets urbains et à un degré moindre par l'agriculture). Les teneurs en COD sont également affectées par les activités urbaines. En revanche la contribution agricole sur ces teneurs est quasiment négligeable.

Les concentrations en PHE, de la phase dissoute des cours d'eau de la Gascogne, varient en moyenne entre $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Cd) et $4,46 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Zn). Ces teneurs sont en dessous des valeurs moyennes des eaux de rivières non polluées à l'échelle mondiale. Cependant, étant donné que ces teneurs de la phase dissoute sont généralement négligeables par rapport à celles trouvées dans les sédiments de fond, on peut penser que cette comparaison ne nous renseigne pas beaucoup sur l'état environnemental des cours d'eau de la région. Dans les eaux de la région, la distribution des PHE dissous est contrôlée par les chlorures et le carbone organique dissous, notamment dans les zones où les apports anthropiques sont importants, augmentant ainsi la mobilité et la disponibilité de ces polluants. Par contre dans les zones moins anthropisées, la distribution des PHE (notamment Pb et Cd) évolue inversement au pH et à l'alcalinité de l'eau, créant ainsi une "filtration naturelle" de la colonne d'eau. Aucune action notable des activités agricoles n'a été révélée dans les teneurs de ces PHE dans la phase dissoute.

La signature géochimique des sédiments gascons évolue très largement d'un pôle non carbonaté ($\text{Ca}+\text{Mg} < 10\%$) à un pôle carbonaté ($\text{Ca}+\text{Mg} > 50\%$). Cette disparité chimique/minéralogique des sédiments reflète l'hétérogénéité de la lithologie régionale. Cet argument est conforté par le profil de distribution des REE, qui est identique à celui des horizons de surface des sols de la région. Ces REE, dont les teneurs dans les sédiments évoluent de $0,18 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Lu) à $55,58 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Ce), sont très fortement associées et présentent de très faibles variabilités spatiales et saisonnières. Malgré cette relative association, ces éléments dans les sédiments gascons sont marqués par un fractionnement, avec un appauvrissement des HREE par rapport au LREE. On observe également une anomalie positive en Eu. Ce fractionnement des terres rares, ainsi que l'anomalie en Eu, sont hérités en partie de la roche mère locale (molasse). Toutefois, ces caractéristiques originelles de ce

groupe d'éléments traces dans les sédiments étudiés ont été accentuées au cours de la pédogenèse, grâce aux processus de lessivages qui ont probablement plus affecté les HREE que les LREE qui présentent une bien meilleure association avec les minéraux résiduels. Les horizons de surface des sols, plus ou moins décarbonatés, ont par la suite subi une érosion physique qui a occasionné plus tard la formation des sédiments de fond. L'action des paramètres physico-chimiques, sur ce fractionnement géogénique et pédogénique des REE dans les sédiments gascons, n'est pas assez significative pour être perceptible. Ces résultats, sur les REE, mettent en évidence la représentativité des sédiments des cours d'eau de l'état environnemental des horizons de surface des sols, par qui transitent un bon nombre de polluants.

Pour chaque PHE, mesuré dans les fractions fines des sédiments ($<63\mu\text{m}$), on note une faible variabilité saisonnière, ainsi qu'une faible variabilité spatiale, à l'exception de quelques stations. Toutefois les teneurs, en été, sont légèrement plus importantes à cause probablement de l'état hydrologique durant cette période de l'année où les dépôts fins sont relativement plus importants. Parmi les PHE des sédiments analysés, Cd est le moins concentré ($0.11\mu\text{g.g}^{-1}$), tandis que Zn et Cr présentent de loin les concentrations les plus élevées (140.59 et $84.98\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivement). Pour les autres PHE, les concentrations varient entre $8.15\mu\text{g.g}^{-1}$ (Co) et $43.92\mu\text{g.g}^{-1}$ (Ni). Toutes ces concentrations sont inférieures aux valeurs guides américaines (ERL et ERM) pour évaluer la qualité des sédiments. Ainsi, si l'on se fie à ces seuils internationaux, nous pouvons estimer que les sédiments gascons sont relativement de bonne qualité, et les polluants qui s'y trouvent devraient rarement affecter l'équilibre biologique de ces cours d'eau. Cependant, comme précisé dans le chapitre I, l'effet biologique d'un polluant ne se limite pas uniquement à sa concentration totale, mais dépend de biens d'autres paramètres. L'ordre d'abondance des PHE dans les sédiments de la Gascogne s'établit comme suit: $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Co} > \text{Cd}$. Parmi ces PHE, le cadmium montre un comportement singulier caractérisé par une bonne association avec les carbonates et le phosphore, ce qui laisse supposer une origine lithogénique et probablement anthropique par l'intermédiaire des fertilisants. C'est également le seul élément qui présente une relative association avec la matière organique. La distribution des concentrations des autres PHE est contrôlée par les aluminosilicates et les oxy-hydroxydes de Fe. L'action des oxydes de Mn sur les teneurs de ces PHE dans les sédiments gascons est moins significative que celle des oxydes de Fe et des aluminosilicates.

CHAPITRE IV

ENRICHISSEMENT ET ORIGINE DES PHE

I. INTRODUCTION

Pour ce chapitre IV, seules des données de sédiments ont été utilisées. En effet les résultats précédents ayant souligné le rôle intégrateur des sédiments, dans l'érosion des horizons de surface des sols à l'échelle des bassins versants gascons, on suppose que leur composition physico-chimique reflète celle des apports anthropiques sur les sols de cette région. A l'inverse, selon Förstner et Müller (2001), les mesures à court terme dans la colonne d'eau pour identifier l'ampleur et l'origine de la pollution sont rarement concluantes. Seules des mesures en continu, à long terme, sur plusieurs cycles annuels peuvent conduire à des résultats satisfaisants. Nous estimons, sur la base de ces arguments, que les sédiments constituent le meilleur compartiment dans les systèmes aquatiques pour traité de cette problématique de l'enrichissement et de l'origine des PHE dans les bassins versants de la Gascogne.

Les concentrations totales en PHE des sédiments, obtenues dans le chapitre précédent, ne discriminent pas celles issues d'apports anthropiques de celles provenant de processus naturels. Or pour une gestion plus efficace d'éventuels problèmes écologiques dans une région, la détermination de la part anthropique dans la concentration totale d'un élément toxique est primordiale. Se limiter uniquement aux teneurs totales, mesurées dans un environnement, peut conduire à une surestimation ou une sous-estimation des risques écologiques, car la toxicité d'un PHE n'est pas liée uniquement à sa concentration totale, mais également et surtout à sa disponibilité pour les organismes vivants. Il faut souligner que, généralement, les PHE anthropiques sont plus disponibles dans les systèmes aquatiques que ceux issus des processus naturels (Salomons et Förstner, 1980). Les études menées jusqu'à présent, soulignent la difficulté à distinguer et quantifier de façon précise ces deux apports car les conditions climatiques et les processus biogéochimiques influencent et modifient dans le temps et dans l'espace les concentrations de certains éléments traces (Reimann et De Caritat, 2004). De plus, la taille des particules contrôle les concentrations des éléments associés (Loring, 1991). Les plus fines (argiles), en raison de leur surface spécifique importante et de leur force d'attraction élevée, ont tendance à capter et à transporter davantage les éléments traces dans les milieux aquatiques (Windom et al., 1989 ; Probst, 1999). En plus de cet effet granulométrique, s'ajoute la capacité de certains complexants organiques ou inorganiques (acide humique, oxydes de Fe et Mn) à véhiculer des polluants grâce à leur association fréquente aux fractions fines. Ainsi, un sédiment de texture fine sera naturellement plus riche en éléments traces et présentera par la même occasion une plus grande capacité à véhiculer

des polluants, par rapport à un sédiment de granulométrie plus grossière. Pour toutes ces raisons, il est difficile de comparer deux échantillons de granulométrie différente, sur la base de leurs concentrations brutes en PHE.

Pour contourner cette difficulté et permettre la comparaison des échantillons sédimentaires de caractéristiques différentes, plusieurs auteurs ont recours à deux techniques de normalisation :

(i) la première, dite granulométrique (Luona et Bryan, 1981 ; Ackermann et al., 1983 ; Irion et Müller, 1987), requiert une étape de séparation par taille de grain, suivie de la normalisation des concentrations des éléments traces par les différentes fractions obtenues.

(ii) la seconde est une approche géochimique qui consiste à séparer la fraction fine (généralement $< 63\mu\text{m}$), suivie d'une correction géochimique en divisant les teneurs de l'élément étudié par celle d'un élément dit de référence (normalisant) dont les concentrations sont considérées comme naturelles, conservatives au cours de l'altération et peu ou pas affectées par les phénomènes anthropiques (Windom et al., 1989 ; Schropp et al., 1990 ; Loring, 1991 ; Loring et Rantala, 1992 ; Daskalakis et O'Connor, 1995 ; Summer et al., 1996 ; Kersten et Smedes, 2002 ; Roussiez et al., 2005). Selon plusieurs études, un série d'éléments ou de paramètres peut être utilisée comme élément de référence : Al (Sharma et al., 1994), Li (Loring, 1990), Cs (Arkerman, 19980 ; Roussiez et al., 2005), Sc (Grousset et al., 1995 ; Hernandez et al., 2003 ; Hissler et Probst, 2006), Fe (Herut et al., 1993) et MO (Horowitz, 1991 ; Hissler, 2003), et les résultats diffèrent d'un élément à un autre. Le choix de l'élément de référence n'est donc pas universel et dépend des caractéristiques lithologiques et physico-chimiques du secteur d'étude. Néanmoins quelques approches -statistique, isotopique et par extraction séquentielle (spéciation)- peuvent aider à choisir l'élément le plus approprié à sa zone d'étude (Loring, 1991 ; Summer et al., 1996 ; Tam et Yao, 1998 ; Aloupi, 2000 ; Green-Ruiz, 2000 ; Liu, 2002 ; Roussiez, 2005).

Pour cette étude, la procédure géochimique de normalisation a été retenue, car plus appropriée que l'approche granulométrique qui, selon Loring (1991), ne résout pas véritablement la question de la variabilité des teneurs dans les sédiments. En effet, les concentrations naturelles des éléments traces et leur variabilité dans les sédiments sont déterminées non seulement par la distribution de la taille des grains, mais aussi fondamentalement par la composition des minéraux primaires et secondaires. Or l'approche granulométrique ne compense que l'influence granulométrique, en ignorant l'effet minéralogique sur les teneurs en éléments traces dans les sédiments.

Le rapport géochimique entre l'élément étudié (X) et l'élément normalisant (R) dans l'échantillon, divisé par le même rapport dans un matériau de référence, permet de définir un facteur d'enrichissement (EF) comme suit :

$$EF = \frac{([X]/[R])_{\text{échantillon}}}{([X]/[R])_{\text{matériel référence}}} \quad (\text{eq. 2})$$

(X= élément étudié ; R= élément normalisant)

Le concept de facteur d'enrichissement, développé dans les années 70 (Goldberg, 1972 ; Chester et Stoner, 1973 ; Zoller et al., 1974 ; Duce et al., 1975), a été établi pour mettre en évidence d'éventuelles contaminations dans certains milieux. A l'origine, destiné à déterminer les sources des éléments dans des milieux tels que l'atmosphère et l'eau de mer, ce concept a été progressivement étendu à d'autres environnements terrestres, comme les sols ou les sédiments (Tam et Yao, 1998 ; Chen et al., 2006). Dans le calcul du facteur d'enrichissement, deux étapes sont incontournables : le choix du matériau de référence et le choix de l'élément normalisant. Ces deux choix vont déterminer la fiabilité et la représentativité de l'enrichissement calculé à l'échelle d'une région.

Dans le cadre de ce travail, le choix de l'élément normalisant et du matériau de référence a été effectué sur la base de certains critères. Les origines des enrichissements obtenus à partir de l'équation (eq.2) ont également été identifiées.

Il faut souligner que les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans *The Science of the Total Environment*, présentée en annexe.

II. LES ETAPES DU CALCUL DU FACTEUR D'ENRICHISSEMENT (EF)

II.1. Choix du matériau de référence

Pour le calcul de EF, certains auteurs (Soto-Jiménez and Paez-Osuna, 2001; Pekey, 2006) utilisent systématiquement les concentrations de la croûte terrestre (UCC) parce qu'ils ne disposent pas de données fiables sur la roche mère locale, alors que celles de la croûte terrestre est facilement accessible dans la littérature. Cependant le choix de la croûte terrestre, comme matériau de référence, est souvent problématique pour la fiabilité des résultats. En effet, cette moyenne terrestre ne reflète pas toujours les concentrations des roches mères locales et peut ainsi conduire à des interprétations erronées (Duce et al., 1974 ; Fang et Hong, 1999 ; Reimann et De Caritat, 2004). Le choix de la moyenne de la croûte terrestre est

certainement approprié pour de grands bassins fluviaux comme celui de l'Amazonie ou du Congo (Gaillardet et al., 1995), où on rencontre une grande variété d'affleurement de roches mères ; mais pour des rivières ou des cours d'eau de taille plus modeste, comme dans notre cas d'étude, les teneurs de la croûte terrestre diffèrent souvent de la composition chimique de la roche mère locale. Pour évaluer l'influence de ce choix, certains auteurs comparent les valeurs de EF obtenues à partir de la roche mère locale et celles obtenues en utilisant la croûte terrestre (Hernandez et al., 2003). Les valeurs issues du calcul de EF avec la croûte terrestre sont généralement plus élevées (environ un facteur de 2) que celles obtenues en utilisant les données locales, notamment pour Cd et Pb.

Dans notre cas d'étude, lorsqu'on normalise les données des sédiments par celles de la croûte continentale (Wedepohl, 1995) on observe des anomalies significatives en PHE, notamment As et Cd (Figure 45). A l'inverse, la normalisation à partir de la roche mère locale (molasse), indique peu d'anomalies significatives (excepté Cd et à un degré moindre Co et Pb). Ces résultats mettent en évidence l'enrichissement naturel des PHE de la Gascogne par rapport à ceux de la croûte continentale.

Compte tenu de ces observations et des particularités géochimiques et minéralogiques de la roche mère locale, nous avons retenu la molasse comme matériau de référence pour le calcul du facteur d'enrichissement des PHE dans les sédiments de la Gascogne.

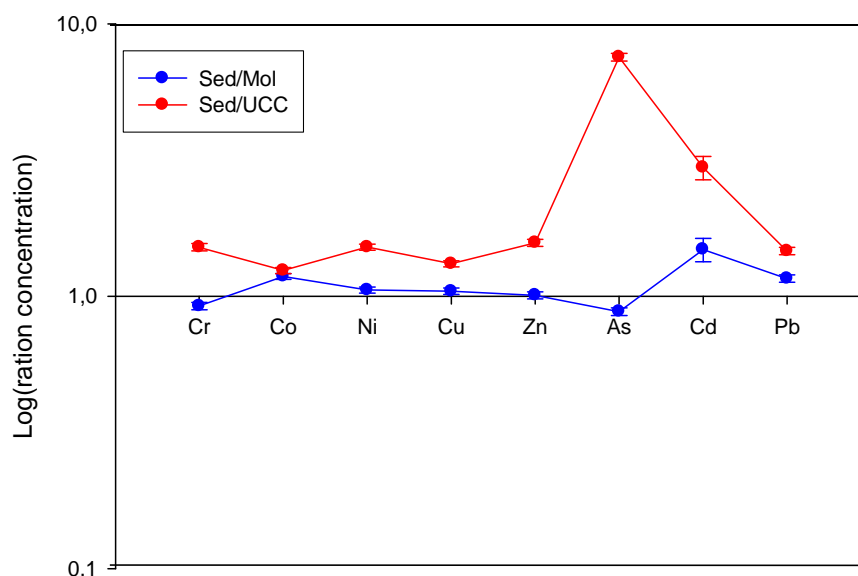


Figure 45 : Normalisation des PHE des sédiments de la Gascogne par rapport aux teneurs dans la roche mère locale (Sed/Mol) et dans la croûte continentale (Sed/UCC). Sed : sédiments ; Mol : molasse ; UCC : Upper Continental Crust.

II.2. Choix de l'élément normalisant

Pour mettre en évidence l'influence du choix du normalisant sur les résultats des calculs de EF dans une région donnée, nous avons comparé les facteurs d'enrichissement obtenus avec deux éléments de référence (Cs et Sc), utilisés dans la littérature (Hernandez, 2003 ; Roussiez et al., 2005). Les résultats présentés sur la figure 46 indiquent clairement l'utilité d'une telle démarche. En effet, pour un même échantillon de sédiment (SA1) et un matériau de référence identique (molasse), les facteurs d'enrichissement obtenus avec Cs (comme élément normalisant) diffèrent, pour la plupart des PHE, largement de ceux obtenus avec Sc. En fixant le seuil d'enrichissement à 1,5 (comme préconisé par Roussiez et al. (2005)), on observe que tous les éléments étudiés sont enrichis lorsque Cs est utilisé comme normalisant ; à l'inverse les résultats obtenus avec Sc n'indiquent aucune anomalie et présentent des valeurs deux fois inférieures à celles obtenus avec Cs. On peut donc conclure que la fiabilité des résultats, en matière d'enrichissement, dépend du choix de l'élément de référence.

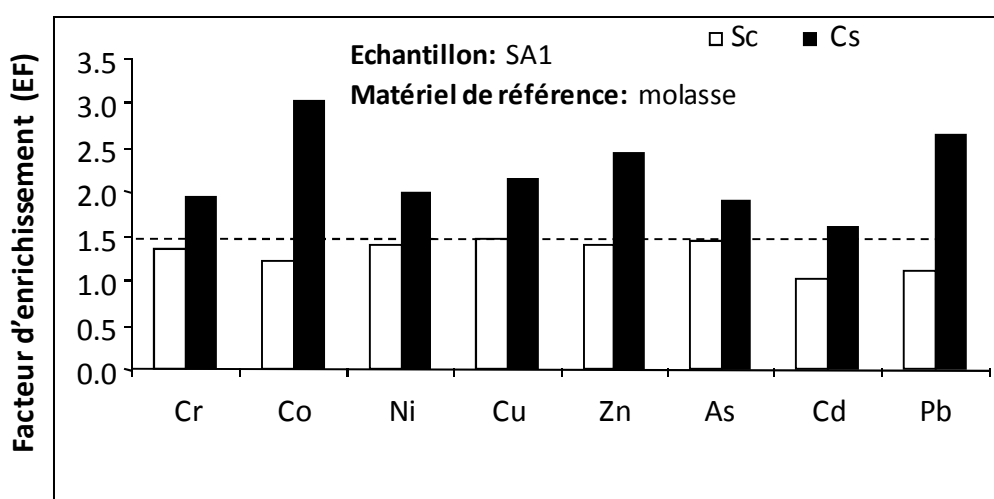


Figure 46 : Comparaison des facteurs d'enrichissement (EF) des PHE dans le sédiment SA1 en utilisant deux éléments normalisants (Cs et Sc), utilisés dans la littérature. La ligne en pointillée représente la valeur seuil de l'enrichissement.

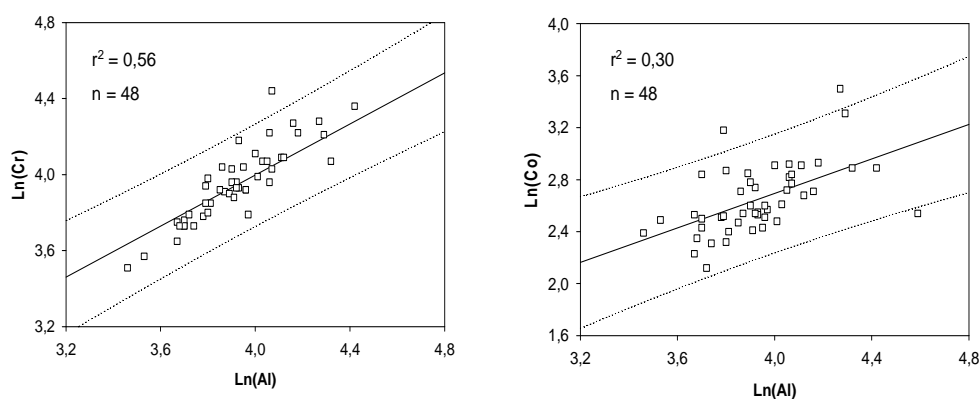
Pour le choix de l'élément de référence, le mieux adapté à la région de la Gascogne, nous avons soumis 4 éléments normalisants potentiels (Cs, Sc, Al et Fe) à **trois exigences majeures** : (1) *l'élément de référence doit varier proportionnellement aux concentrations naturelles des éléments auxquels on s'intéresse* ; (2) *cet élément ne doit pas être issu d'apports anthropiques*; (3) *enfin, cet élément doit être peu ou pas influencé par les processus naturels tel que réduction/oxydation, adsorption/désorption et autres processus diagéniques pouvant modifier ses teneurs naturelles dans les sédiments*.

Si ces conditions sont respectées, tout apport anthropique en PHE pourra être détecté grâce à l'altération du rapport entre l'élément étudié et l'élément de référence (Schiff et Weisberg, 1999). Deux approches vont nous servir d'outils pour la vérification de ces exigences : l'une statistique (régression) et l'autre géochimique "spéciation". La première démarche a pour but de vérifier le rapport significatif originel entre l'élément de référence et le PHE étudié. La seconde permet de déterminer le caractère conservatif de l'élément de référence par sa présence majoritaire dans la fraction résiduelle du sédiment.

1- La démarche par régression est couramment utilisée pour l'identification de l'élément normalisant le mieux adapté au contexte local (Loring, 1991 ; Motulsky, 1995 ; Summers et al., 1996 ; Tam et Yao, 1998 ; Green-Ruiz, 2000 ; Roussiez, 2005). Cette méthode, illustrée par la figure 47, consiste à tracer un intervalle de prédiction à 95%, sur la base d'une régression linéaire entre les concentrations de l'élément normalisant testé et celle d'un élément trace considéré. Toutes les stations se situant à l'intérieur de cet intervalle sont considérées comme normales et non affectées par les perturbations anthropiques. Par contre tous les échantillons projetés hors de cette zone sont considérés comme étant « enrichis », et leurs valeurs sont ainsi soustraites du calcul de la moyenne des concentrations (Loring et Rantala, 1992). Après chaque étape d'identification, la régression est recalculée et la procédure est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait aucune station en dehors de l'intervalle. Généralement, ces auteurs, ne disposant pas de données fiables sur la roche mère régionale, utilisent ce traitement statistique pour d'une part isoler les échantillons de sols ou de sédiments supposés contaminés, et d'autre part retrouver le fond géochimique régional à partir du rapport moyen [PHE]/[élément normalisant] dans les échantillons supposés non contaminés.

Au cours de cette étude, nous avons décidé de comparer les régressions effectuées avec les données des sédiments gascons et celles obtenues avec la roche mère locale (molasse). Cette démarche statistique a été appliquée aux éléments cités plus haut (Cs, Sc, Al et Fe) dont l'utilisation comme éléments normalisants est courant pour le calcul du facteur d'enrichissement dans les sols et les sédiments (Herut et al., 1993 ; Sharma et al., 1994 ; Hernandez et al., 2003 ; Roussiez et al., 2005). Les résultats obtenus (présentés en Annexe) et résumés dans le tableau 23 soulignent des différences notables entre les coefficients de corrélation de Pearson (r^2) des sédiments et ceux de la molasse. En effet alors que dans la molasse, la plupart des PHE (excepté Cd) sont fortement liés à Cs ($r^2 > 0,5$), dans les sédiments ces corrélations deviennent faibles ($r^2 < 0,5$).

(a) Etape initiale: régression obtenue avec tous les échantillons



(b) Etape finale: régression obtenue sans les échantillons enrichis

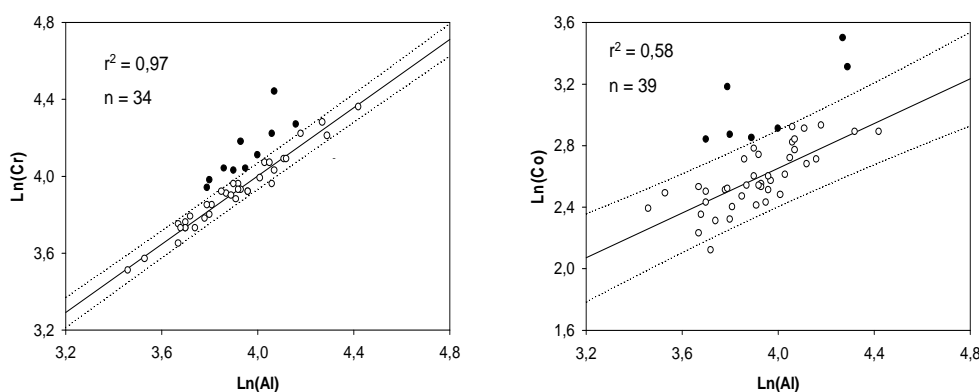


Figure 47 : Exemple de régression linéaire basée sur la corrélation de Cr et Co avec Al (normalisant) dans les sédiments. Les lignes en pointillées définissent l'intervalle de prédiction 95% ; la ligne pleine de cet intervalle représente la droite de régression ; étape finale : (○) échantillons non contaminés; (●) échantillons enrichis.

Tableau 23 : Comparaison des coefficients de corrélation de Pearson (r^2) entre PHE et éléments normalisants dans les sédiments et dans la molasse. En gras les $r^2 > 0,5$.

PHE	Eléments normalisants							
	Cs		Sc		Al		Fe	
	Molasse	Sédiment	Molasse	Sédiment	Molasse	Sédiment	Molasse	Sédiment
Cr	0,72	0,47	0,57	0,67	0,51	0,87	0,93	0,81
Co	0,71	0,16	0,21	0,09	0,55	0,26	0,67	0,66
Ni	0,83	0,29	0,43	0,58	0,75	0,69	0,84	0,65
Cu	0,81	0,43	0,37	0,44	0,62	0,60	0,86	0,67
Zn	0,84	0,37	0,51	0,36	0,64	0,60	0,76	0,54
As	0,60	0,13	0,63	0,44	0,51	0,40	0,90	0,83
Cd	0,02	0,04	0,09	0,03	0,03	0,05	0,002	0,05
Pb	0,5	0,2	0,5	0,32	0,28	0,31	0,5	0,47

Le fer montre de bonnes relations avec les PHE aussi bien dans les sédiments que dans la molasse. Toutefois, les valeurs de la molasse sont légèrement supérieures à celles des sédiments. Pour Al, les relations avec les PHE (excepté Cr) dans les sédiments sont sensiblement identiques à celles de la molasse. Globalement, les relations entre Sc et les PHE sont relativement moins significatives (comparées à celles des trois autres éléments normalisants), aussi bien dans les sédiments que dans la molasse.

Ces résultats indiquent clairement que le choix de l'élément normalisant diffère selon que l'on établit la régression avec la molasse ou le sédiment. En effet, si on tient compte des données obtenues avec les sédiments, ce sont Fe et Al qui présentent les meilleurs atouts pour la normalisation. A l'inverse, si on choisit les données de la molasse, ce sont plutôt Cs et Fe. Etant donné que l'objectif de cette régression est d'identifier les relations originelles, entre un élément conservateur et les PHE lors de la mise en place de la roche mère, nous estimons que les résultats de la molasse sont les plus fiables.

De cette étude comparative, nous pouvons tirer deux enseignements :

- (i) la démarche par régression effectuée avec les données des sédiments, ne conduit pas forcément au choix du normalisant le mieux adapté à sa région.
- (ii) la régression à 95%, souvent utilisée comme outil efficace pour isoler les échantillons considérés comme enrichis afin de retrouver les relations originelles entre différents éléments, présente des limites. En effet, sur la base des différences notables entre les relations dans la molasse et celles des sédiments (après régression) nous pouvons supposer que cette démarche statistique ne permet certainement pas d'isoler tous les échantillons considérés comme contaminés.

2- A la suite de cette démarche statistique, nous avons vérifié *le caractère conservatif* des éléments normalisants testés, grâce aux résultats de l'extraction séquentielle. En effet cette méthode, faisant la distinction entre la fraction non résiduelle et la fraction résiduelle, peut nous guider sur le caractère conservatif de tel ou tel élément chimique, car plus un élément sera présent dans la fraction résiduelle du sédiment (i.e. dans les réseaux cristallins des minéraux), moins il sera influencé par les apports anthropiques et donc, plus il sera adapté pour la caractérisation géochimique naturelle de l'environnement étudié. Les résultats de l'extraction séquentielle effectuée sur les sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne (Figure 48) montrent que Cs est présent à 98% dans la phase résiduelle du sédiment, contre

53, 75 et 88%, pour Fe, Sc et Al, respectivement. Ces résultats confirment le caractère conservatif de Cs par rapport aux autres éléments potentiellement normalisants. Par ailleurs, Förstner (2004) ainsi que Roussiez et al. (2005), en comparant ces 4 éléments respectivement dans les sédiments de la rivière Ems en Allemagne et dans les sédiments du Golf du Lion, montrent que Cs est l'élément le plus associé ($r^2 = 0,98$ et $r^2 = 0,82$, respectivement) aux fractions fines ($< 20 \mu\text{m}$). Aussi, Cs est un élément peu utilisé dans les intrants agricoles, donc peu influencé par les activités anthropiques dans notre zone d'étude où les activités agricoles prédominent, constituant ainsi un avantage supplémentaire pour la normalisation des autres éléments.

Sur la base des résultats qui précèdent, nous estimons, comme Förstner (2004) et Roussier et al. (2005), que Cs est l'élément de référence le mieux adapté à notre zone d'étude. C'est également l'élément qui permet de normaliser le mieux possible, de façon comparative l'ensemble des PHE (excepté le Cd) considéré au cours de cette étude.

A partir de cet élément, des bruits de fond géochimiques de la région (rapports entre PHE et Cs dans la molasse) ont été calculés : Cr/Cs (10,46), Co/Cs (1,99), Ni/Cs (4,89), Cu/Cs (3,29), Zn/Cs (14,71), As/Cs (3,12), et Pb/Cs (3,74).

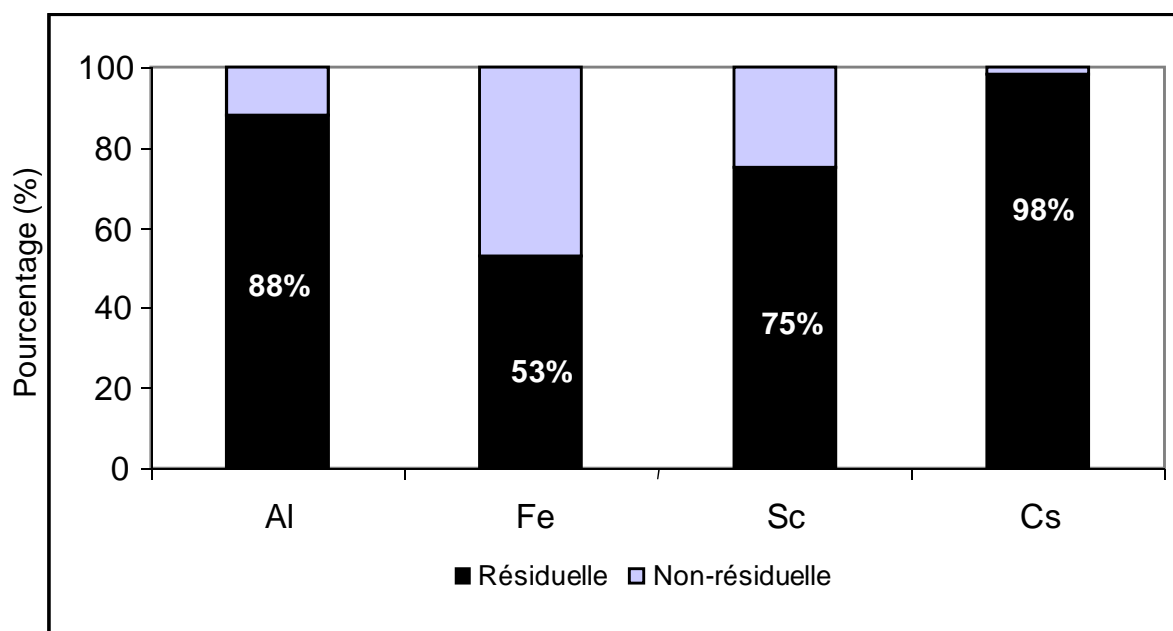


Figure 48 : Proportion de fraction résiduelle et non résiduelle des éléments de référence (Cs, Sc, Al et Fe) couramment utilisés comme normalisant.

Pour Cd, les coefficients de corrélations avec les différents normalisants testés, sont très faiblement significatifs, aussi bien dans la molasse que dans les sédiments. Dans un tel cas, Summer et al. (1996) ainsi que Mil-Homens et al. (2006) (qui ont obtenu des résultats similaires) estiment que Cd ne peut être normalisé, et préconisent alors l'utilisation des concentrations totales pour les interprétations. Ainsi, pour l'évaluation de l'enrichissement en Cd dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne, nous avons utilisé le rapport entre les concentrations de Cd dans les sédiments et celles de la molasse. Cette démarche pour Cd, peut paraître peu crédible scientifiquement et compromettre les résultats de l'enrichissement en Cd dans les sédiments de la Gascogne. Cependant, si on tient compte de l'objectif principal de la procédure de normalisation (qui est de pouvoir s'affranchir des effets granulométriques pour comparer les concentrations en PHE de divers matériaux), nous pouvons supposer que cette approche géochimique n'est pas nécessairement obligatoire dans notre cas d'étude. En effet, pour ce travail, nous n'avons utilisé que des fractions fines ($<63\mu\text{m}$) aussi bien pour les sédiments que pour la molasse. Cela dit, on devrait logiquement retrouver dans le paragraphe suivant, les mêmes éléments (Pb, Co et Cd) qui présentaient précédemment des enrichissements lorsque les données des sédiments ont été normalisées avec celles de la molasse (Figure 45).

II.3. Enrichissement des PHE dans les sédiments de fond de la Gascogne

Les différents fonds géochimiques définis précédemment nous ont servi pour le calcul des facteurs d'enrichissement (EF) des éléments traces étudiés. Compte tenu des incertitudes, il est communément admis que $EF < 2$ reflète la variabilité naturelle inhérente à la composition minéralogique de l'échantillon ; au-delà, un enrichissement significatif est suspecté (Sposito, 1989 ; Sutherland, 2000 ; Hernandez, 2003). Cependant l'utilisation du fond géochimique local dans le calcul du facteur d'enrichissement amène à baisser ce seuil à 1,5 car cette approche atténue fortement le risque de variabilité naturelle du sédiment que pourrait causer l'utilisation de la croûte continentale comme matériau de référence (Soto-Jiménez and Paez-Osuna, 2000 ; Roussiez et al., 2005). Le calcul du facteur d'enrichissement dans les sédiments de fond de la Gascogne (Figure 49), montre que l'enrichissement moyen, pour tous les PHE étudiés, est inférieur à 2. Seuls trois éléments (Co, Pb, Cd) présentent quantitativement des valeurs moyennes de EF supérieures au seuil d'enrichissement (1.5), les autres affichent en moyenne des valeurs comprises dans l'intervalle naturel (en pointillé gris). Néanmoins, la

distribution spatiale des EF (Figure 50), pour tous les PHE, montre quelques disparités significatives parmi les stations.

Parmi les PHE, Cr, Ni, Cu, Zn et As présentent une variabilité spatiale similaire caractérisée par un enrichissement faible ($1.5 < EF < 2$) et des valeurs légèrement plus élevées en amont des bassins du Gers et de la Save. Selon Roussiez (2005) les faibles enrichissements en Ni et en Cr proviennent de leur caractère essentiellement lithogène qui tend à les rendre moins sensible aux apports anthropiques. Le même constat a été fait par Hernandez et al. (2003) dans les sols forestiers français.

Pb et Co présentent dans l'ensemble des profils de distribution identiques (Figures 49 et 50), marqués par des valeurs de EF ($1.5 < EF < 3.5$) supérieures à celles du groupe précédent et une décroissance de l'enrichissement de l'amont vers l'aval principalement sur les bassins de la Baïse et du Gers.

Globalement, on observe que l'enrichissement des PHE (excepté Cd) est plus prononcé dans la partie Sud-Ouest de la région, en amont des bassins du Gers, Baïse et Save. Par contre, l'enrichissement en Cd ($1.5 < EF < 4.5$) se situe principalement à l'Est de la région, en aval des bassins du Touch, de la Save et de l'Ariège.

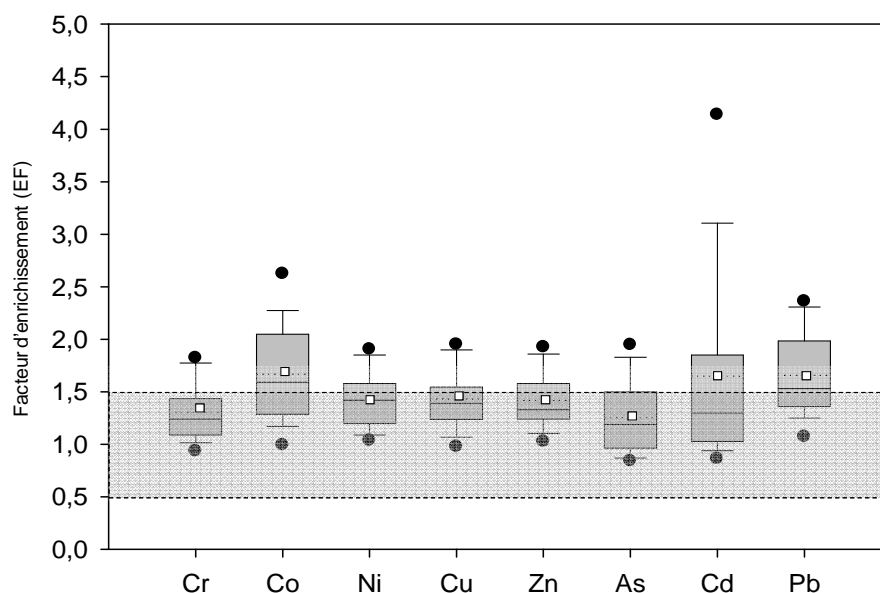


Figure 49 : Gamme de variation des facteurs d'enrichissement des PHE dans les sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne. La bande pointillée grise ($0.5 < EF < 1.5$) indique l'intervalle de EF naturel; le rectangle gris s'étend entre le plus bas quartile (25%) et le plus haut quartile (75%), et recouvre les valeurs de la médiane (trait noir) et de la moyenne (carré blanc) ; les points noirs au dessus et en dessous de la boîte indiquent les 90th et 10th percentiles, respectivement. Les barres verticales représentent les barres d'erreurs.

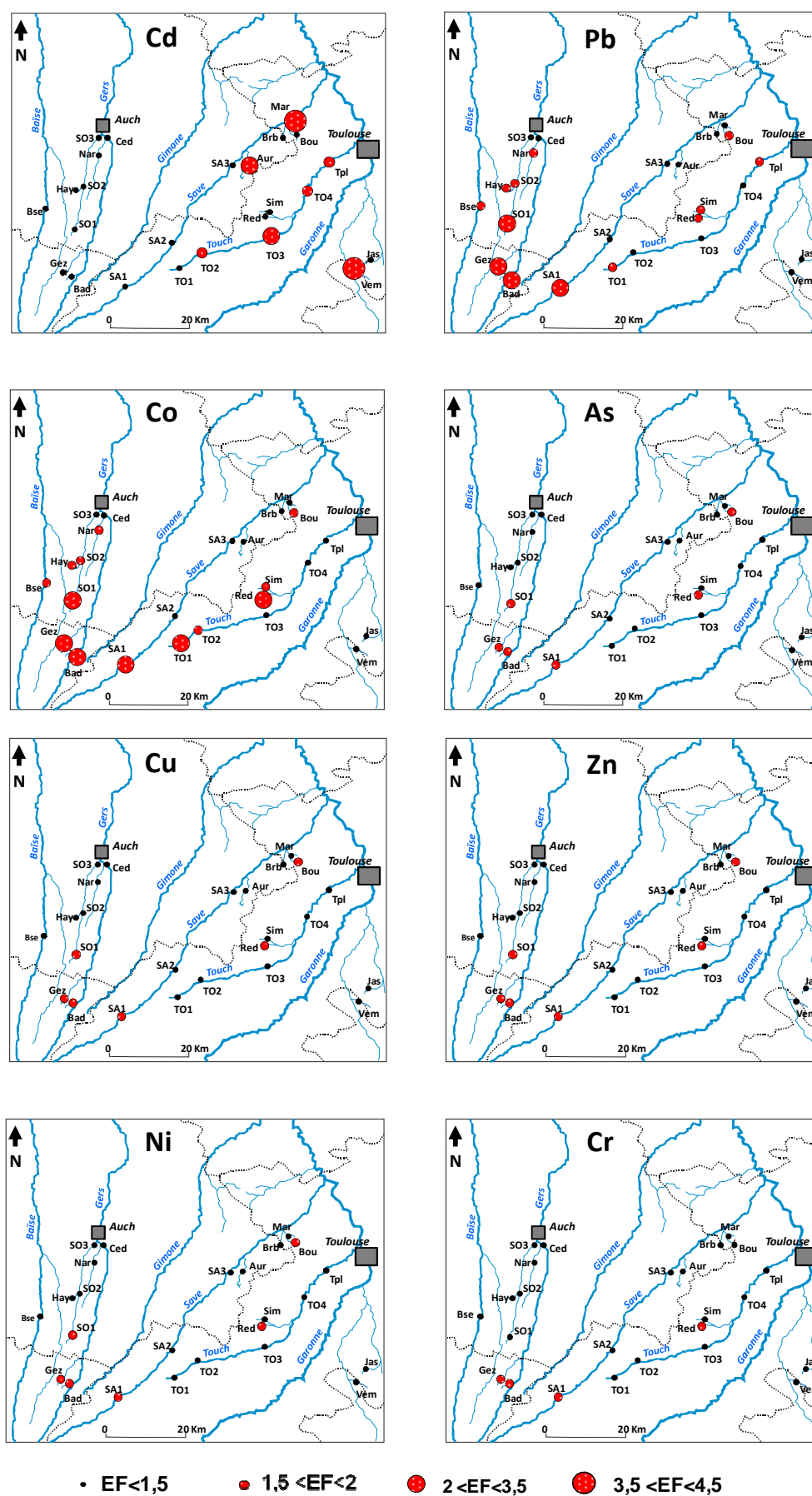


Figure 50 : Variabilité spatiale des facteurs d'enrichissement (EF) des PHE dans les sédiments.

Les stations Gez, Bad, SA1 et Sim sont les plus enrichies en PHE (excepté pour Cd), alors qu'elles sont situées dans des zones partiellement ou totalement couvertes par de la forêt. A l'opposé, Cd est plus enrichi au niveau des stations Vem, Mar et Aur, localisées à l'exutoire des bassins drainant des sols essentiellement cultivés. Ces observations traduisent probablement une origine et un comportement différents de Cd par rapports aux autres PHE dans les sédiments des bassins versants de la Gascogne. Ces résultats confortent ceux du chapitre précédent, dans lequel on a montré que Cd présentait un comportement différent des autres PHE car ses concentrations étaient contrôlées par les carbonates et la matière organique, alors que celles des autres PHE étaient associées aux minéraux silicatés et aux oxydes (FeO, MnO). Aussi, pour des zones fortement cultivées comme dans notre cas d'étude, l'enrichissement en Cd est généralement lié aux fertilisants (Avril, 1992 ; Micó et al., 2006), tandis que celui de Pb est souvent associé aux apports atmosphériques (Elbaz-Poulichet et al., 1986 ; Bur et al., soumis).

En résumé, on peut retenir que près de 77% des stations étudiées présentent des EF < 2.5. Le reste des stations (23%), plus contaminées que la moyenne, a des EF compris entre 2,5 et 5. Ceci nous amène à conclure que les sédiments de la Gascogne sont faiblement à modérément enrichis en PHE. En effet, selon la subdivision de Sutherland (2000), un EF compris entre 2 et 5 indique un enrichissement modéré, au-delà il est significatif (5-20), très élevé (20-40) et extrême (> 40).

Ces résultats confortent nos arguments sur la non nécessité de la procédure de normalisation dans notre cas d'étude. En effet, le calcul de l'enrichissement, à partir de l'équation eq.2 (où le choix d'un élément normalisant est nécessaire), montre en terme d'abondance de l'enrichissement, les mêmes PHE (Cd, Pb et Co) qui présentaient précédemment des anomalies relativement élevées lorsqu'on a normalisé directement les teneurs des sédiments par celles de la molasse, sans passer par un élément normalisant.

III. CONTRIBUTION ANTHROPIQUE vs CONTRIBUTION LITHIQUE

Pour compléter les informations fournies précédemment par le facteur d'enrichissement, nous avons tenté d'estimer de façon précise la part des activités anthropiques dans les concentrations totales de chaque PHE mesurées dans les sédiments des cours d'eau gascons.

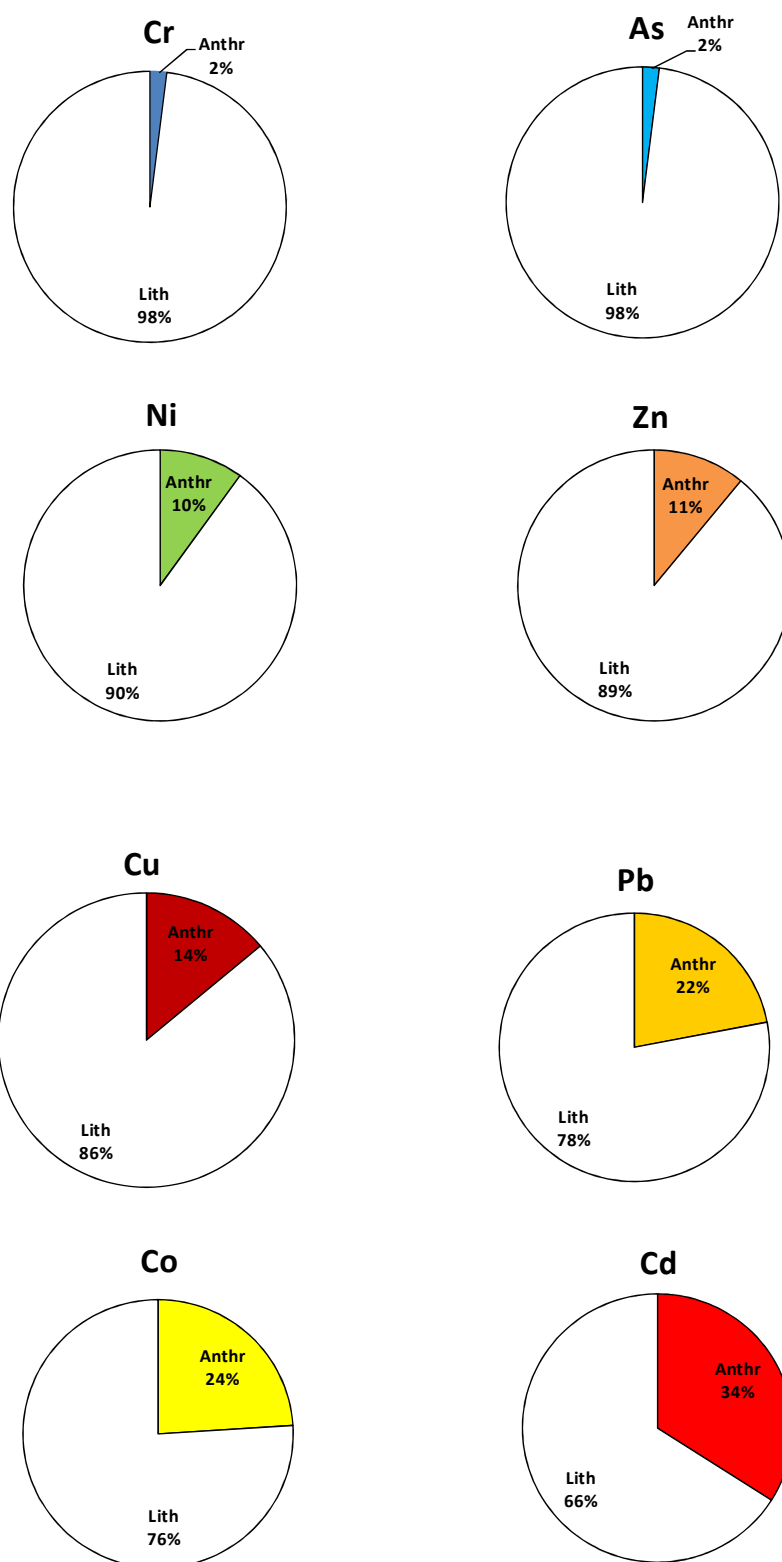


Figure 51 : Contribution lithique (Lith.) Vs contribution anthropique (Anthr.) dans les concentrations totales de PHE mesurés dans les sédiments.

Cette contribution anthropique peut se calculer selon l'équation suivante :

$$\%X_{\text{anthropique}} = \frac{[X]_{\text{sédiment}} - [Cs]_{\text{sédiment}} \times [X / Cs]_{\text{molasse}}}{[X]_{\text{sédiment}}} \times 100 \quad (\text{eq.3})$$

Connaissant la proportion anthropique, la part de PHE lithique se déduit comme suit :

$$[X]_{\text{lithique}} = [X]_{\text{totale}} - [X]_{\text{anthropique}} \quad (\text{eq.4})$$

Avec X= concentration du PHE considéré dans le sédiment.

Les résultats (figure 51) obtenus à partir de ces équations montrent, pour l'ensemble des PHE, une dominance de la contribution lithique à plus de 60% dans les sédiments de la région. Cr et As, avec 2% de part anthropique, peuvent être considérés comme issus exclusivement des processus naturels d'altération des minéraux de la molasse. On peut également associer à ces deux éléments Ni, Zn et Cu, qui présentent cependant des proportions anthropiques légèrement supérieures (10, 11 et 14%, respectivement). Enfin, Pb, Co et Cd, avec des contributions anthropiques respectives de 22, 24 et 34%, sont en moyenne deux fois plus influencés que les éléments précédents. Cependant, ces valeurs sont de loin inférieures à celles trouvées dans d'autres endroits de la France, par exemple dans le Golfe du Lion où Roussiez et al. (2005) trouvent des contributions anthropiques en Pb très largement supérieures à 60%.

IV- ORIGINE DE L'ENRICHISSEMENT EN PHE DES SEDIMENTS

Si les résultats précédents, permettent une estimation des niveaux de contamination des sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne, ils ne clarifient pas en revanche les origines de ces enrichissements. Or, pour protéger les écosystèmes aquatiques de la Gascogne, l'identification des sources de contamination est une étape aussi importante que les précédentes (détermination de l'enrichissement et de la part anthropique).

Pour identifier les sources de contamination dans les sédiments, deux approches peuvent être utilisées : 1- une approche isotopique, couramment utilisée pour déterminer l'origine du plomb ; 2- une approche statistique (analyse en composante principale) pour discuter des origines de l'ensemble des PHE.

IV.1. Origine du plomb dans les sédiments : approche isotopique.

Selon Gulson (1986), le plomb se compose de quatre isotopes (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). A l'exception de ^{204}Pb , tous les autres (^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) sont radiogéniques, c'est-à-dire que leur abondance évolue de façon continue au cours du temps par la désintégration d'isotopes radioactifs (^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , respectivement). Les rapports isotopiques du plomb dans l'environnement, dépendent à la fois de l'âge et du rapport U/Pb et Th/Pb du réservoir source. De plus, les facteurs contrôlant généralement la division naturelle des isotopes (différences de poids atomique et de comportement) sont peu significatifs dans le cas du plomb (Keinonen, 1992). Ces particularités confèrent au plomb des atouts majeurs pour le traçage des différentes sources anthropiques ou naturelles. Plusieurs auteurs ont donc exploité les rapports isotopiques pour identifier les sources de plomb dans différents milieux environnementaux (Chow et al., 1975 ; Elbaz-Poulicet et al., 1986 ; Keinonen, 1992 ; Monna et al., 1997 ; Erel et al., 1997 ; Véron et al., 1999 ; Lévêque et al., 2002 ; Liu et al., 2002 ; Freydisier et Viers, 2003 ; Hernandez et al., 2003 ; Roussiez et al. 2005).

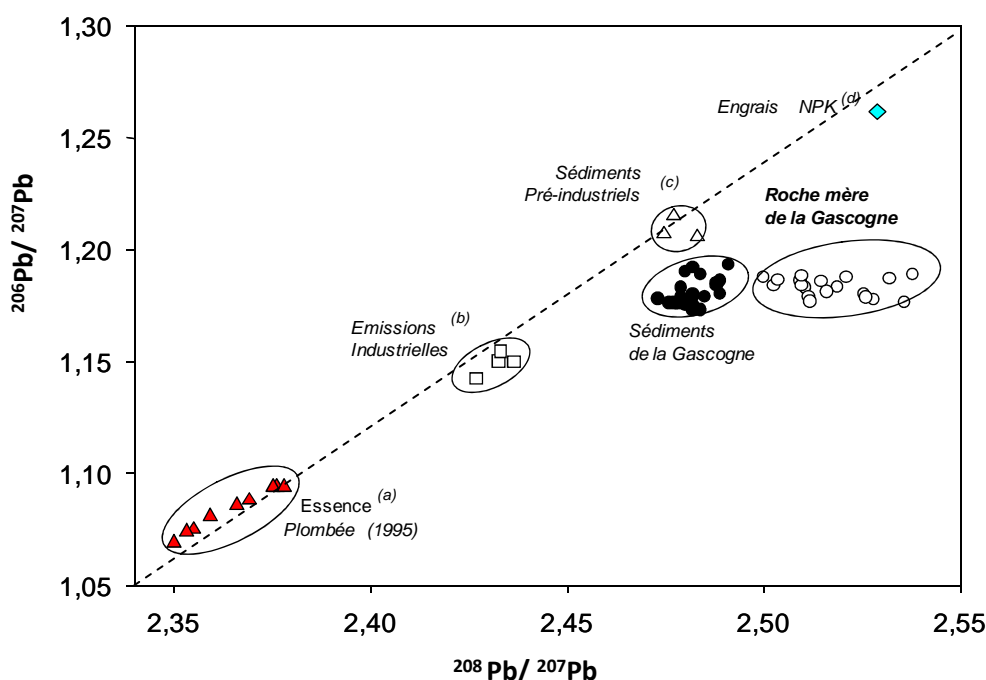
Dans le tableau 24, les rapports isotopiques du plomb dans les sédiments de la Gascogne sont mentionnés. Ces rapports, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, évoluent respectivement de $1,173 \pm 0,014$ à $1,192 \pm 0,010$, de $2,473 \pm 0,022$ à $2,489 \pm 0,019$, et de $2,107 \pm 0,023$ à $2,140 \pm 0,011$.

La relation entre $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les sédiments est présentée sur la figure 52. Les rapports de la molasse, mais également de certains matériaux anthropiques et naturels de la littérature, essences plombées et incinérateurs de déchets (Monna et al., 1997), industries métallurgiques (Véron et al., 1999), fertilisants NPK (Bur et al., soumis) et les sédiments pré-industriels (Elbaz-Poulicet et al., 1998), ont été reportés à titre comparatif.

Les résultats de cette comparaison montrent que les rapports isotopiques des sédiments de la Gascogne sont proches de ceux de la molasse et des sédiments pré-industriels. A l'inverse, ceux des sédiments anthropiques sont plus éloignés, plus particulièrement pour les essences plombées de 1995 (Monna et al., 1997). Ces résultats indiquent une forte contribution géogénique dans les concentrations en plomb des sédiments de la région, et confortent ceux trouvés précédemment, par une approche géochimique et qui ont révélé un faible enrichissement en plomb avec plus de 78% de contribution lithique. Si on considère que les sédiments reflètent l'érosion des sols et que le plomb apporté par les fertilisants est relativement faible comparé au Pb d'origine anthropique diffuse apporté aux sols (Bur et al., soumis), ces résultats sont cohérents.

Tableau 24 : Rapports isotopiques du Plomb dans différents échantillons de sédiments des cours d'eau de la Gascogne. \pm correspond à l'erreur relative pour chaque rapport isotopique mesuré.

Stations	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$			$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$			$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		
SO2	1.176	\pm	0.008	2.127	\pm	0.031	2.482	\pm	0.036
SO3	1.186	\pm	0.021	2.121	\pm	0.003	2.476	\pm	0.004
SO1	1.173	\pm	0.014	2.140	\pm	0.011	2.484	\pm	0.015
T1	1.177	\pm	0.013	2.130	\pm	0.019	2.473	\pm	0.022
Bad	1.180	\pm	0.014	2.125	\pm	0.008	2.480	\pm	0.011
Mar	1.189	\pm	0.016	2.113	\pm	0.016	2.479	\pm	0.017
Ced	1.177	\pm	0.010	2.126	\pm	0.019	2.478	\pm	0.021
SA1	1.175	\pm	0.021	2.135	\pm	0.017	2.482	\pm	0.018
Gez	1.179	\pm	0.014	2.128	\pm	0.010	2.482	\pm	0.013
T3	1.190	\pm	0.015	2.107	\pm	0.024	2.480	\pm	0.029
Nar	1.176	\pm	0.009	2.131	\pm	0.018	2.479	\pm	0.022
T2	1.178	\pm	0.018	2.124	\pm	0.018	2.489	\pm	0.019
SA2	1.179	\pm	0.012	2.124	\pm	0.016	2.479	\pm	0.017
SA3	1.192	\pm	0.010	2.107	\pm	0.023	2.488	\pm	0.030
T4	1.183	\pm	0.010	2.116	\pm	0.022	2.484	\pm	0.027
Bou	1.184	\pm	0.020	2.126	\pm	0.014	2.482	\pm	0.017

**Figure 52 :** Diagramme $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pour les sédiments de la Gascogne, la roche mère locale et des échantillons de sources potentielles naturelles ou anthropiques : ^{(a), (b)} Monna *et al.* (1997) ; ^(c) Elbaz-Poulichet *et al.* (1986) , ^(d) Bur *et al.* (soumis).

Outre cette observation intéressante, il est important de déterminer l'origine des apports anthropiques en plomb, dans chaque échantillon car comme nous l'avons signifié plus haut, les teneurs en plomb mesurées ne sont pas uniquement le seul fait de la contribution lithologique, mais contiennent environ 22% de part anthropique. Ces apports anthropiques peuvent provenir du trafic automobile, des industries (incinérateurs urbains, industries métallurgiques ou fonderies) ou des activités agricoles (fertilisants), engendrant des apports diffus aux bassins versants. Généralement pour identifier ces différentes sources, certains auteurs (Véron et al., 1999 ; Hernandez, 2003 ; Roussiez et al., 2005 ; Erel et al., 2006) établissent un diagramme $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $1/[\text{Pb}]$ de l'échantillon. Dans ce diagramme, l'intersection entre la droite de régression et l'axe des ordonnées (sur laquelle sont reportées les gammes de variation de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de différentes sources potentielles du plomb), permet d'une part, de déterminer la signature isotopique moyenne des apports anthropiques et d'autre part, de déterminer l'origine du plomb anthropique dans l'échantillon.

Cependant, nous estimons que pour des échantillons marqués par de faibles contaminations anthropiques, établir une telle relation peut conduire à des résultats erronés car la forte proportion lithique dans la teneur totale peut biaiser la relation, en masquant la signature anthropique. Nous proposons donc, pour de faibles contaminations (<30%), de remplacer $1/[\text{Pb}]$ par $1/\text{EF}$ puisque dans ces conditions $1/\text{EF}$ est plus sensible aux variations anthropiques que $1/[\text{Pb}]$.

Ainsi, pour les sédiments de la Gascogne, les résultats de cette relation (Figure 53) indiquent une très bonne corrélation ($r^2 = 0,82$; $n=16$) entre $1/\text{EF}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Ceci traduit que le rapport isotopique en plomb dans les sédiments, évolue à l'inverse du facteur d'enrichissement. Sur ce graphique, on note que la droite de régression coupe l'axe des ordonnées en 1,168. Cette valeur représente donc la composition isotopique moyenne du pôle anthropique dans les sédiments de la Gascogne. Elle s'intègre dans l'intervalle de rapport isotopique des émissions industrielles proposées par Monna (1997) et Véron (1999) et de celui des essences anciennes (Chow et al., 1975). Ces résultats, représentatifs des sédiments des petits bassins versants de la Gascogne, rejoignent les valeurs (1,17) obtenues par Roussiez et al. (2005) pour les sédiments du Golf du Lion.

On peut retenir, de ce qui précède, que le plomb anthropique dans les sédiments des cours d'eau drainant la Gascogne provient d'un mélange de plusieurs sources composé surtout d'émissions industrielles et d'anciennes essences plombées. Cependant la part de chacune de ces activités reste difficile à établir.

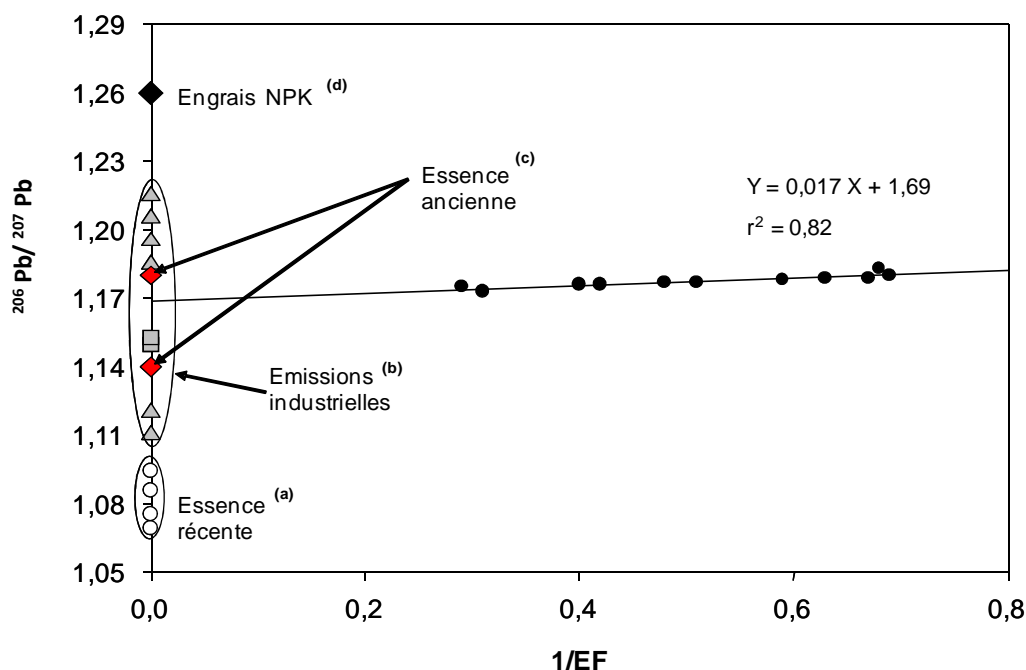


Figure 53 : Diagramme $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $1/EF$ pour les sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne (n=16). (a) et (b) Monna *et al.*, 1997 ; (c) Chow *et al.*, 1975 ; (d) Bur *et al.*(soumis).

Ces résultats soulignent l'éloignement entre le rapport isotopique des fertilisants ou des essences récentes et celui des sédiments. Nous pouvons, sur la base de ces observations, penser d'une part que la contribution agricole dans le plomb anthropique des sédiments de la Gascogne est très faible, voire négligeable, et d'autre part, que ces résultats confortent la tendance générale relevée ces dernières années indiquant une diminution des essences plombées à l'échelle de l'Europe (Flament *et al.*, 2002 ; Roussiez *et al.*, 2005).

Outre les informations sur l'origine du plomb anthropique que viennent de fournir l'isotopie du plomb, on peut également déterminer la proportion de Pb anthropique dans les sédiments, et la comparer à celle trouvée précédemment par la démarche géochimique. En effet, connaissant d'une part, la signature isotopique de chaque échantillon, et d'autre part les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ anthropique (1,168) et naturel (1,184 pour le rapport moyen de la molasse) la contribution anthropique peut s'évaluer de la façon suivante :

$$\text{Pb anthropique (\%)} = \frac{[^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}]_{\text{sédiment}} - [^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}]_{\text{molasse}}}{[^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}]_{\text{anthropogénique}} - [^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}]_{\text{molasse}}} \times 100 \quad (\text{eq.5})$$

La valeur moyenne obtenue à partir de l'équation (eq.5) est de 24% de Pb anthropique dans les sédiments de la Gascogne. Cette valeur est quasiment identique à celle trouvée précédemment (22%) en utilisant l'approche géochimique. Aussi, Pb/Cs du fond géochimique naturel, déduit de la méthode isotopique (3,90), est très proche de celui calculé par l'approche géochimique (3,74). Ces résultats montrent que les deux démarches aboutissent à des résultats similaires. Il est donc possible d'utiliser l'approche isotopique pour calculer l'enrichissement en plomb, lorsque la relation entre le plomb et le normalisant n'est pas assez significative pour respecter les critères de normalisation établis plus haut.

IV.2. Origine de l'enrichissement en PHE des sédiments : approche par analyse en composante principale (ACP)

Comme nous l'avons signifié dans le chapitre II, l'un des atouts majeurs de l'analyse en composante principale est de permettre de discuter des différentes sources de contamination des PHE, lorsque l'approche isotopique est moins efficace ou difficile à mettre en œuvre. Pour mieux profiter de tous les avantages de cet outil statistique, il est conseillé de choisir les variables et les observations en tenant compte des objectifs fixés. Dans le chapitre précédent, nous avons utilisé l'ACP pour, d'une part, déterminer les liens entre les différents PHE, et d'autre part, identifier les différents minéraux inorganiques et composés organiques avec lesquels ils sont associés. Pour l'élaboration de cette ACP, nous avons donc choisi comme variables les PHE, ainsi que Al, Fe, Mn, Ca et COP (qui sont généralement reconnu pour leur lien avec les éléments traces). Pour toutes ces variables, nous avons utilisé leurs concentrations totales pour l'établissement de l'ACP.

Pour ce paragraphe du chapitre IV, l'objectif étant d'identifier les différentes sources de contaminations en PHE des sédiments de la Gascogne, choisir les concentrations totales pour établir l'ACP peut conduire à des résultats peu convaincants, car la part anthropique dans ces concentrations étant faible (<35%), de telles relations vont plutôt être influencées par la contribution lithogénique. Nous proposons, comme pour l'isotopie du plomb, d'utiliser les valeurs de EF (qui exprime la part anthropique) pour construire l'ACP lorsque la contamination est faible (<35%). Aussi, à la différence du précédent ACP, nous avons reporté sur l'ACP la position des différentes stations (les observations) et limiter les variables aux PHE. Les résultats reportés dans le tableau 25, indiquent que seules deux composantes présentent des valeurs propres supérieures à 1. Elles cumulent près de 88,8% de la variance totale.

Tableau 25 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) : pourcentage de variance pour chaque composante et coefficient de corrélation de chaque variable avec les composantes.

Composantes	Valeurs propres Initiales			Matrice de composantes		
	Total	Variance (%)	Variance Cumulative (%)	Eléments	Comp 1	Comp 2
1	5.73	71.8	71.8	Cr	-0.95	0.08
2	1.36	17.0	88.8	Co	-0.86	-0.35
3	0.37	4.6	93.5	Ni	-0.92	0.22
4	0.27	3.4	96.9	Cu	-0.91	0.29
5	0.11	1.4	98.2	Zn	-0.93	0.24
6	0.08	1.0	99.2	As	-0.93	-0.11
7	0.04	0.5	99.7	Cd	0.05	0.94
8	0.02	0.3	100	Pb	-0.83	-0.38

Selon ces résultats, toutes les variables et les observations de cette ACP peuvent être étudiées dans un seul plan, formé par les composantes Comp 1 et Comp 2, qui comptent respectivement pour 71,8 et 17% de la variance totale exprimée.

L'espace des variables (Figure 54-c) montre de très fortes associations entre Comp1 et les PHE (facteurs de chargement supérieurs à 0,8), excepté Cd qui est plutôt contrôlé par Comp 2 (facteur de chargement égale à 0,86). L'espace des observations (Figure 54-b) différencie un pôle associé à Comp1 et formé des stations SA1, Gez, Bad, Red, SO1, Bou, un pôle associé à Comp 2 et constitué des stations Vem, Aur, Mar, TO3. Le premier groupe se caractérise par une couverture forestière plus ou moins importante et des altitudes plus élevées (305, 361, 306, 259, 248 et 227m, respectivement) alors que le second groupe se différencie par des surfaces cultivées plus ou moins importantes, une topographie moins prononcée (213, 153, 165 et 228 m respectivement) et des teneurs en carbonates et phosphates relativement élevées. La forte association de Comp1 avec les stations sous forêt et d'altitude plus élevée traduit que cette composante exprime l'action des apports atmosphériques sur les dépôts anthropiques de Pb, Co, Cr, Cu, Ni, Zn et As dans les bassins versants de la Gascogne. Ces résultats rejoignent ceux observés précédemment avec l'approche isotopique, où nous avons montré que le rapport isotopique moyen du plomb anthropique dans les sédiments gascons s'intégrait dans l'intervalle des rapports isotopiques des émissions industrielles et des essences anciennes proposés dans la littérature.

La deuxième composante, du fait de son association avec les stations des bassins cultivés, exprime probablement l'influence des pratiques agricoles sur l'enrichissement en Cd dans les sédiments de la région.

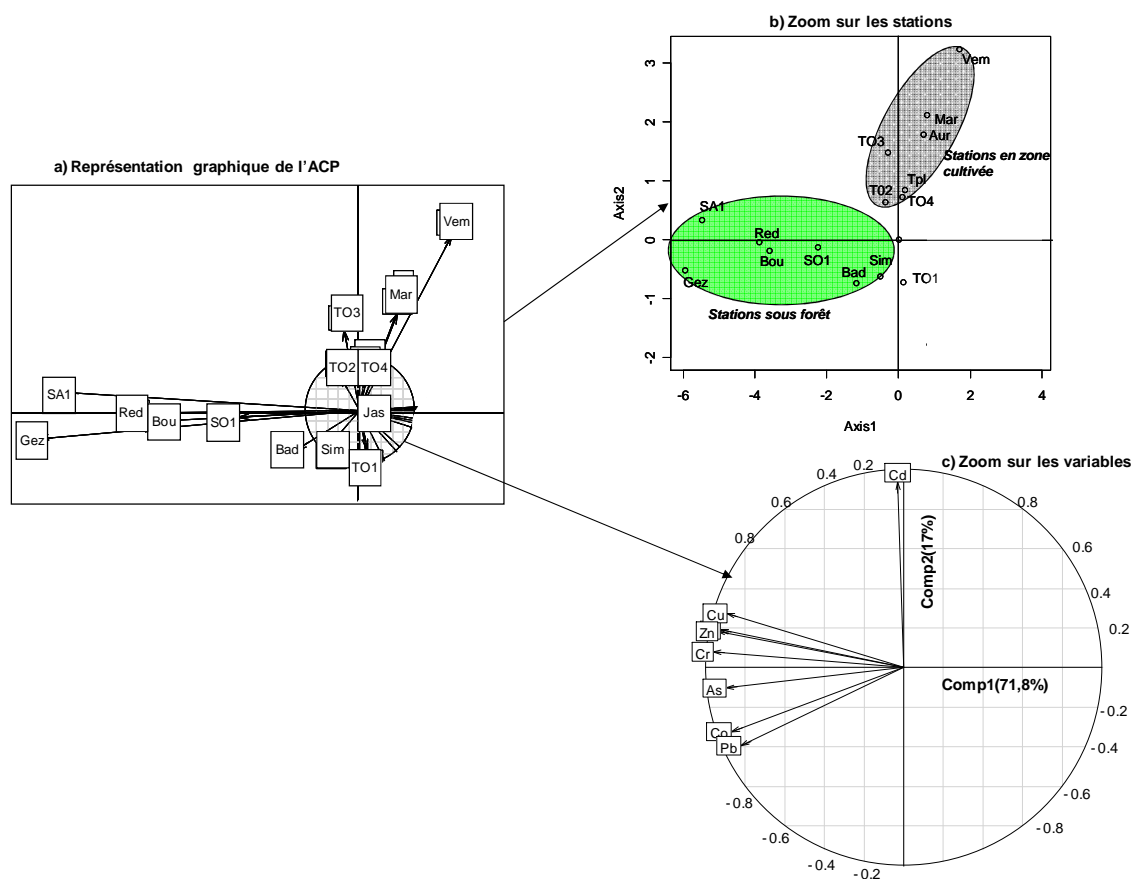


Figure 54 : Représentation graphique de type ACP des relations entre l'enrichissement des PHE et les stations de prélèvement des sédiments de fond de la Gascogne.

SYNTHESE.

Sur la base de ces résultats nous pouvons conclure que l'enrichissement en PHE des sédiments des cours d'eau gascons est issu de deux sources de pollution (Figure 55) :

1- la première source de contamination est constituée par les dépôts atmosphériques qui affectent les concentrations naturelles des éléments comme Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn et As. Ces éléments émis dans l'atmosphère par les activités industrielles (industries métallurgique et incinérateurs) et le trafic automobile (particulièrement évidente pour le Pb avec les essences plombées), parviennent dans les petits bassins versants de la Gascogne suite aux dépôts atmosphériques humides ou secs, via la pluie, la neige, la grêle, les poussières grossières, les gouttelettes de brouillard, les poussières fines et les gaz en suspension dans l'air. Toutes ces

composantes de l'atmosphère sont également interceptées et déposées au contact des feuilles et des aiguilles des arbres (Probst et al., 1990). Vraisemblablement, ces processus sont plus accentués dans la partie Sud-Ouest de la région marquée par une plus grande pluviométrie, ainsi qu'une altitude plus élevée et une couverture végétale forestière supérieure à la moyenne de la région. Aussi dans cette partie de la Gascogne on dénombre quelques industries telles que ARKEMA (depuis 1917) et Pechiney (depuis 1937) dans la commune de Lannemezan, COGNIS France à Boussens, et Ciment Lafarge à Marthe Tolosane (non loin de Boussens), qui sont citées par le Ministère de l'Ecologie du Gouvernement Français comme étant des sources potentielles d'émission des PHE dans l'atmosphère. Grâce à ces processus atmosphériques, Pb, Co, Cr, Ni, Cu, Zn et As parviennent soit directement aux eaux gasconnes, soit transitent par les horizons de surface des sols. Ces derniers, avec les polluants atmosphériques, sont amenés dans les cours d'eau gascons par les processus d'érosion, pour constituer, suivant les conditions physico-chimiques des cours d'eau, les sédiments de fond.

2- la seconde source de contamination est essentiellement agricole et affecte uniquement les teneurs en Cd dans les sédiments de la Gascogne. Cette part de Cd anthropique est sûrement apportée par les fertilisants, certainement ceux contenant des phosphates, qui sont particulièrement connus pour leur association avec le cadmium (Avril, 1992 ; Micó et al., 2006). Ceci explique clairement la forte association de Cd avec P (observé dans le chapitre III) et également avec les stations situées à l'exutoire de bassins versants fortement cultivés, en particulier en aval des bassins de la Save et du Touch où les sols carbonatés ainsi que la topographie moins accidentée favorisent les grandes cultures.

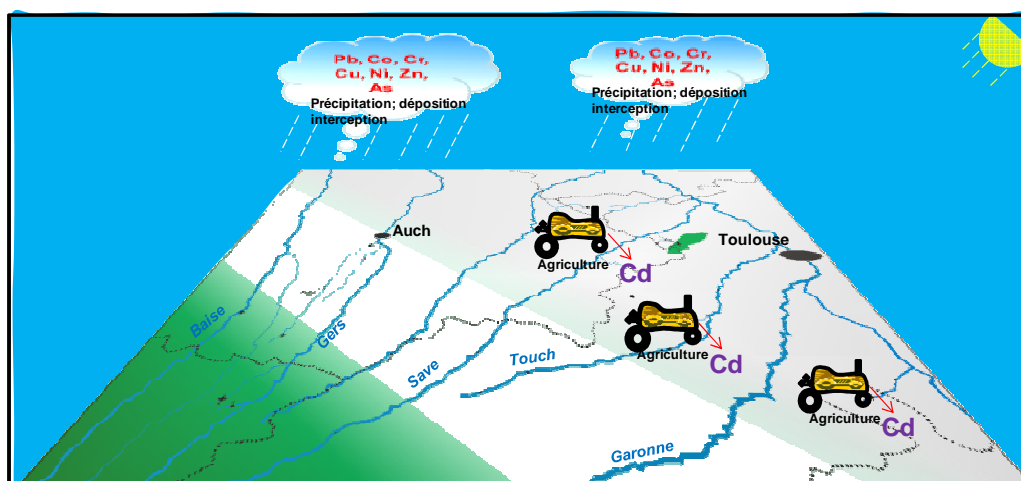


Figure 55 : Illustration schématique des différentes sources de PHE anthropiques dans les sédiments des bassins versants agricoles de la Gascogne.

V- CONCLUSION

Ce chapitre, axé sur l'identification du normalisant le plus approprié pour le calcul du facteur d'enrichissement dans les sédiments de la Gascogne, montre que Cs est l'élément qui convient le mieux à notre zone d'étude pour la normalisation géochimique de l'ensemble des PHE étudiés, à l'exception de Cd. En effet, cet élément présente globalement de meilleures corrélations originelles avec la majeure partie des PHE considérés au cours de cette étude. Ces relations sont celles observées dans la roche mère locale (molasse) et non celles obtenues à l'issue de la démarche par régression des échantillons de sédiments. En effet cette démarche statistique préconisée par certains auteurs (Loring, 1991 ; Motulsky, 1995 ; Summers et al., 1996 ; Tam et Yao, 1998 ; Green-Ruiz, 2000) pour retrouver les relations originelles entre certains éléments dans les échantillons de sédiments ou de sols, semble présenter des limites, car elle n'isole pas tous les échantillons considérés comme enrichis.

Outre cette relation dans la molasse, l'extraction séquentielle souligne que Cs se trouve à plus de 98% dans la phase résiduelle des sédiments. Ce résultat traduit le caractère ultra-conservatif de Cs, condition idéale pour le traçage de la contribution géochimique naturelle dans les environnements sédimentaires. Toutefois, il faut noter que cette approche géochimique, consistant à choisir un élément normalisant pour le calcul de l'enrichissement en PHE dans une région, n'est pas nécessairement obligatoire dans notre cas d'étude. En effet les données de la molasse et des sédiments ayant été obtenues sur des fractions identiques ($<63\mu\text{m}$), on peut supposer qu'il n'y a pas d'effet granulométrique quant à la comparaison des concentrations en PHE des deux matériaux (sédiments et molasse). Tous ces arguments ont conforté notre choix d'estimer l'enrichissement de Cd (qui ne présentaient aucune relation significative avec l'ensemble des éléments normalisants testés) en divisant la concentration dans les sédiments par celle de la molasse.

Sur l'ensemble de la région, les enrichissements calculés soulignent des contaminations faibles à modérées, car toutes les valeurs de EF obtenues sont inférieures à 5. Cet enrichissement est plus prononcé pour trois éléments (Pb, Co et Cd). La part anthropique dans les sédiments de fond de la Gascogne ne dépasse pas 35%. Cependant la distribution spatiale de cette faible contamination, permet de discriminer deux groupes de PHE et deux zones géographiques : (i) le premier groupe (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As et Pb), caractérisé par des taux d'enrichissement relativement élevés en amont des bassins du Gers et de la Baïse. L'enrichissement de ces éléments est liée aux dépôts atmosphériques des émissions industrielles et de la combustion des essences, particulièrement Pb (confirmé par les isotopes

du Pb). Ces dépôts sont plus importants dans le Sud-Ouest de la région caractérisé par une couverture forestière plus importante, une pluviométrie et des altitudes plus élevées ; (ii) le second groupe, représenté par Cd, présente un enrichissement plus marqué en aval des bassins carbonatés du Touch, de la Save et de l'Ariège. Cet enrichissement est probablement lié aux activités agricoles, précisément aux apports de fertilisants phosphatés. Toutefois, il faut prendre ces résultats avec précaution car Cd et P peuvent être naturellement présents dans certains minéraux ; c'est le cas de P dans l'apatite (Aubert et al., 2004) et de Cd dans la calcite (Roussiez, 2005). De plus, certains minéraux phosphatés ont une grande affinité pour le cadmium (Collins et al., 1999 ; Matusik et al., 2007). Aussi, la relation entre Cd et Ca dans nos échantillons, peut traduire une origine naturelle et/ou anthropique du cadmium dans les sédiments gascons, notamment lors de la précipitation de la calcite secondaire, qui est fréquemment observée dans les sols et les cours d'eau. Selon Stalikis et al. (1999), les sols contenant des quantités élevées de carbonates ont tendance à plus co-précipiter Cd. Pour trancher sur la provenance réelle de l'enrichissement en Cd dans les sédiments gascons, nous pouvons penser que l'isotopie de Cd pourrait être utile.

CHAPITRE V

MOBILITE ET DISPONIBILITE DES PHE DANS LES EAUX DE SURFACE EN GASCOGNE

I. INTRODUCTION

Les résultats précédents ont apporté des informations utiles sur les concentrations de chaque PHE dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne. Pour chacune de ces concentrations, la part des activités anthropiques (activités industrielles et agricoles) a pu être estimée. Ces données, bien que nécessaires, ne nous informent pas sur la disponibilité et la mobilité de chaque élément trace. Or, selon plusieurs études (Tessier et al., 1979 ; Salomons et Förstner, 1980 ; Diks et Allen, 1983 ; Förstner et al. 1986), connaître les seules concentrations totales des polluants n'est pas suffisant pour évaluer les impacts environnementaux des sédiments contaminés, car la mobilité potentielle, les comportements chimiques des éléments traces et leur toxicité biologique sont avant tout dépendants de leur spéciation (forme chimique et/ou localisation) dans les sédiments.

Parmi les différentes techniques de spéciation (voir chapitre I), les procédures d'extraction séquentielles sont généralement utilisées pour localiser et quantifier les éléments associés aux phases géochimiques des sols ou des sédiments (Salomons et Förstner, 1980). Les éléments traces sont généralement inclus dans deux grands ensembles de phases géochimiques : (i) la phase résiduelle (structure cristalline des minéraux) des particules, où les éléments sont considérés comme inertes, libérés à très long terme par les processus d'altération et (ii) la phase non résiduelle, où les éléments peuvent interagir avec leur environnement, car ils sont considérés comme potentiellement disponibles pour le milieu et les organismes vivants.

Pour cette étude, 5 échantillons (TO1, TO2, TO3, TO4 et Red) du bassin du Touch ont été sélectionnés pour réaliser une extraction chimique séquentielle, suivant la méthode proposée par Leleyter et Probst (1999), méthode qui a été développée pour les sédiments fluviaux en testant la sélectivité, l'efficacité et la répétabilité de chaque étape. Le choix de ces échantillons est d'une part lié à leurs concentrations en PHE relativement élevées (cf. chapitre III, figures 47a, 47b, 47c et 47d) sur l'ensemble de la région et d'autre part, du fait de leur distribution amont-aval sur le Touch. Aussi l'enrichissement en PHE de ce bassin est représentatif de celui de l'ensemble de la région (voir Figure 50), avec des facteurs d'enrichissements plus ou moins importants pour tous les éléments étudiés. Enfin, le protocole analytique de la méthode mise au point par Leleyter et Probst (1999), ainsi que la raison de son choix, ont été décrits précédemment dans le chapitre 2.

II. DISTRIBUTION DES PHE DANS LES SEDIMENTS DE FOND DE LA GASCOGNE

II.1. Description par élément

II.1.1. Le chrome

La moyenne des concentrations totales en Cr des échantillons sélectionnés (TO1, TO2, TO3, TO4 et Red), obtenue par attaque biacide, diffèrent peu de celle obtenue par la somme des différentes phases résiduelles et non résiduelles (Figure 56). Le recouvrement de ces deux concentrations varie de 94 à 109%, pour les différents échantillons.

Globalement, le chrome, dans les échantillons étudiés, se retrouve majoritairement sous forme résiduelle (environ 76%). Les fractions non résiduelles, qui représentent en moyenne 24% du Cr total, sont dominées par les oxydes de Fe cristallin (environ 12%), ainsi que par la phase oxydable et les oxydes de fer amorphes qui retiennent respectivement 5 et 4% du Cr total. La phase acido-soluble reste minoritaire avec 2% du Cr total.

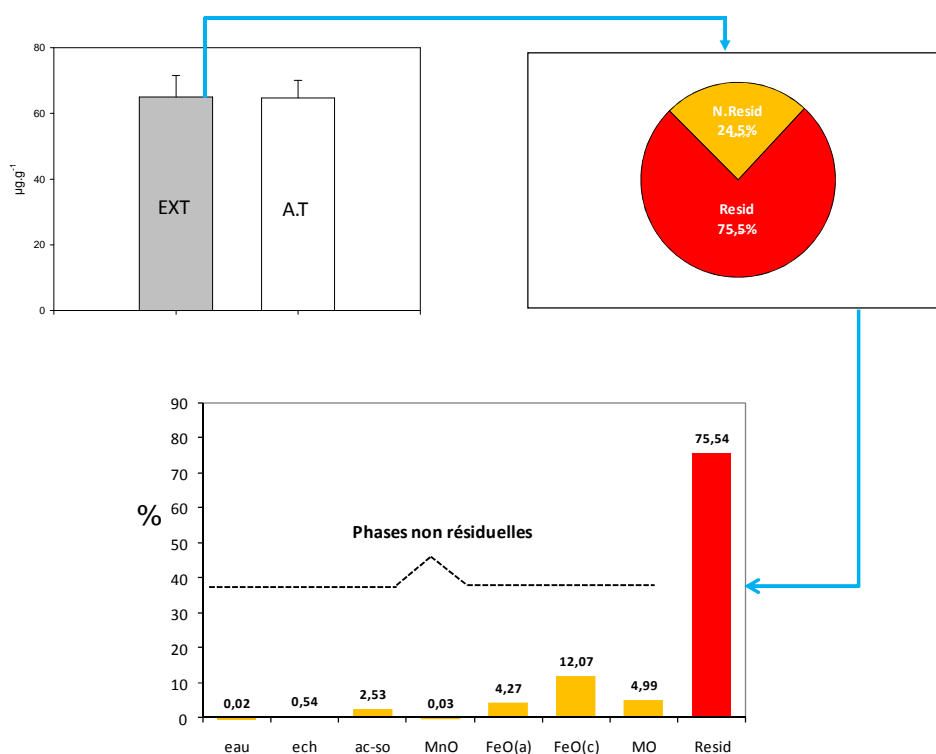


Figure 56 : Proportion moyenne de Cr résiduel et non résiduel dans les sédiments étudiés. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; MnO : oxydes de manganèse ; FeO(a) : oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.

Nos résultats rejoignent ceux de Hernandez et al. (2003) qui montrent dans les sols forestiers français qu'environ 50 à 75% du chrome total est lié à la phase résiduelle et que les oxydes de fer sont les fractions majoritaires des phases non résiduelles. Aussi, selon Juste et al. (1995), le chrome est réputé peu mobile, qu'il soit d'origine naturelle ou anthropique.

A la vue de ces résultats, nous pouvons supposer que le chrome, dans les sédiments de la Gascogne, se trouve majoritairement sous forme trivalent. En effet comme nous l'avons signifié plus haut (cf. chapitre I) le chrome se rencontre principalement sous forme trivalente (Cr^{3+}) et hexavalente (Cr^{6+}), dans les environnements. Or, ce dernier est beaucoup moins stable (Rai et al., 1987 ; Sass et Rai, 1987 ; Panda et Parta, 1997) et présente une toxicité 100 fois supérieure aux composés trivalents à cause de son grand potentiel d'oxydation et à la facilité avec laquelle il pénètre les membranes biologiques (Gómez et Callao, 2006).

II.1.2. Le nickel

Les résultats des concentrations totales en Ni des sédiments, obtenus après attaque acide, et ceux de l'extraction séquentielle (résiduelle + non-résiduelle) sont pratiquement similaires (Figure 57). Le recouvrement des concentrations en nickel issues de ces deux méthodes est compris entre 94 et 110%, selon l'échantillon.

Environ 50% du nickel, rencontré dans les sédiments des rivières de Gascogne, se trouvent sous la forme résiduelle, ce qui est nettement inférieur au chrome. Ces résultats rejoignent toutefois ceux de nombreux travaux (Polic et Pfendt, 1992 ; Baruah et al., 1996 ; Izquierdo et al., 1997 ; Hernandez, 2003 ; Chang et al., 2008), notamment ceux de Relic et al. (2005) qui observent, dans les sédiments du Danube (Serbie), que près de la moitié de la concentration en nickel est associée à la phase résiduelle.

Le nickel non-résiduel, des sédiments étudiés, est associé principalement aux oxydes de Fe cristallin (environ 24%). Les autres fractions, relativement significatives, sont la phase oxydable (15%), les oxydes de fer amorphe (6%) et la phase acido-soluble (4%). Les phases soluble à l'eau, échangeable et oxydes de Mn ne retiennent, comme pour Cr, quasiment pas de Ni dans les sédiments de la Gascogne.

L'affinité du nickel non-résiduel avec les oxydes de Fer (notamment les phases cristallines) a été soulignée par Baruah et al. (1996) dans les sédiments de la rivière Jhanji (Inde). Relic et al. (2005) obtiennent également des résultats similaires marqués par une dominance de la fraction réductible dans le nickel lessivable, suivi de la phase oxydable. Selon Baize (1997), le nickel géogène serait surtout associé aux oxydes de fer et de manganèse ou inclus comme impuretés au sein de divers réseaux cristallins.

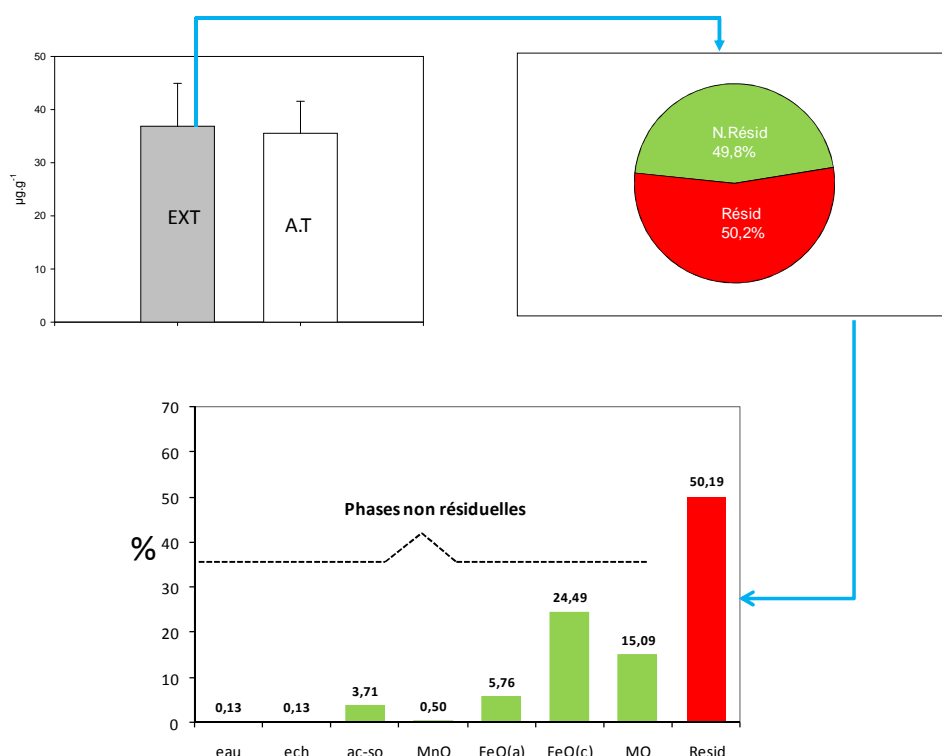


Figure 57 : Proportion de Ni résiduel et non résiduel dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Résid : non résiduelle ; Résid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; Mno : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.

II.1.3. Le cuivre

A la différence du nickel et du chrome, la concentration totale en cuivre, des sédiments, obtenue en sommant les fractions non résiduelles et résiduelles à l'issue de l'extraction séquentielle est dans l'ensemble relativement supérieure à celle obtenue par l'attaque acide du sédiment (Figure 58). Le recouvrement des concentrations en cuivre des ces deux protocoles varie de 107 à 118%, selon l'échantillon.

Le cuivre résiduel représente un peu moins de la moitié de la concentration totale (47%). Les phases non-résiduelles (environ 53%) sont très largement dominées par les oxydes de fer cristallin et amorphe, qui comptent à eux seuls pour environ 42% de la fraction totale. Le taux de cuivre associé à la phase acido-soluble et à la fraction oxydable est faible (5 et 4%, respectivement). Les autres fractions comptent chacune pour moins de 2% de la fraction totale en cuivre. Ces résultats sont semblables à ceux de Zhigang et al. (2006) qui observent dans les sédiments du lac Dongting (Chine) que l'affinité du cuivre vis-à-vis des différentes fractions sédimentaires décroît dans l'ordre suivant: Fraction résiduelle > oxyhydroxydes de Fe >

fraction oxydable > fractions carbonatée et échangeable. La très forte liaison du cuivre lessivable avec les oxydes de fer a également été montrée par Relic et al. (2005) dans les sédiments de rivières ainsi que par Probst et al. (2003) dans les sols forestiers. Selon Baruah et al. (1996), la relative abondance du cuivre résiduel est liée au fait que le cuivre est un élément qui présente une très grande capacité d'adsorption dans les sédiments. Ils estiment que le taux de cuivre adsorbé varie avec le rapport argile/sédiment, le pH, le nombre de cations en compétition et la présence de ligands et d'oxydes de Fe/Mn. Aussi selon Baize (1997) le cuivre, dans les sols, est réputé peu mobile sauf dans des conditions extrêmes d'acidité ou de gleyification. D'après Shuman (1985), les sols riches en oxydes de fer sont caractérisés par une extraction élevée en Cu dans l'étape liée aux oxydes de fer.

Toutefois, contrairement à ce qui a été observé par certains auteurs (Salomons et Förstner, 1980 ; Jones et Turki, 1997 ; Hlavay et Polyak, 1998 ; Stalikas et al., 1999 ; Chang et al., 2008), la fraction oxydable contrôle très faiblement (voir pas du tout) le cuivre dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne. Ceci pourrait s'expliquer par les taux très faibles de matière organique (moins de 2% de COP) dans les sédiments des cours d'eau de la région.

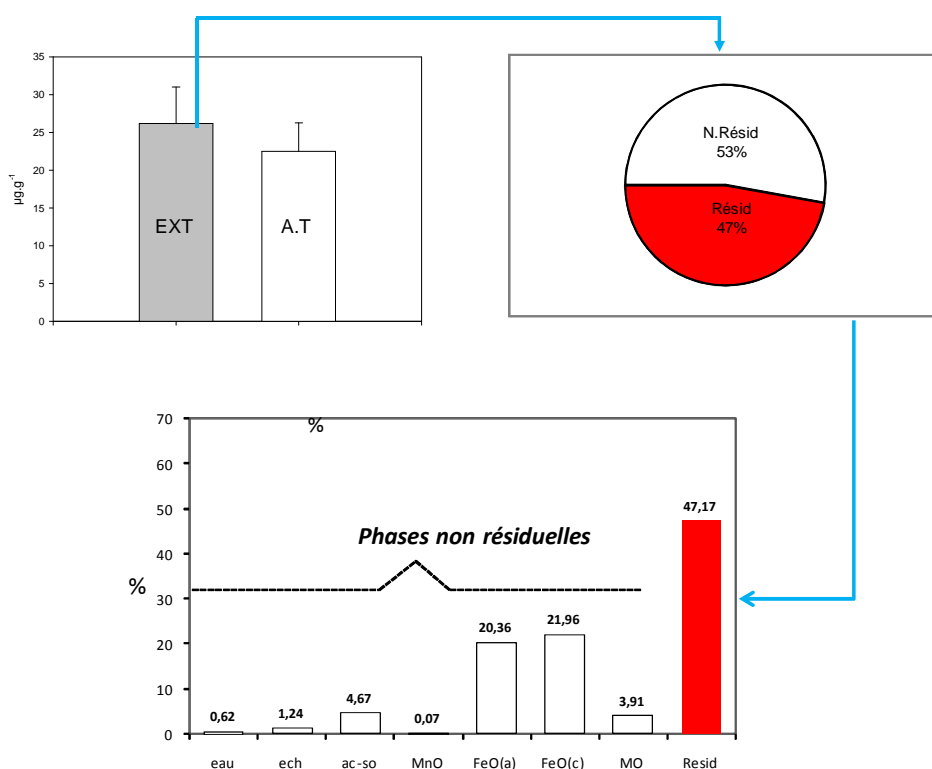


Figure 58 : Proportion de Cu résiduel et non résiduel dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Résid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; MnO : oxydes de manganèse ; FeO(a) : oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.

II.1.4. Le zinc

La proportion totale de zinc issu des différentes phases résiduelles et non-résiduelles est sensiblement équivalente à celle issue de l'attaque acide totale (Figure 59). Le recouvrement des deux concentrations varie entre 95 et 110%, selon l'échantillon.

Le zinc des sédiments étudiés se rencontre principalement dans la phase résiduelle (environ 70%). La forte proportion de zinc résiduel dans les sédiments de rivière a déjà été observée par plusieurs auteurs (Gupta et Chen, 1975 ; Salomons et Förstner, 1980 ; Baruah et al. (1996) ; Hlavay et Polyak, 1998 ; Li et al., 2000 ; Zhigang et al., 2006). Selon Relic et al. (2005) cette forte concentration du zinc dans la phase résiduelle témoigne de la stabilité de cet élément une fois dans les sédiments.

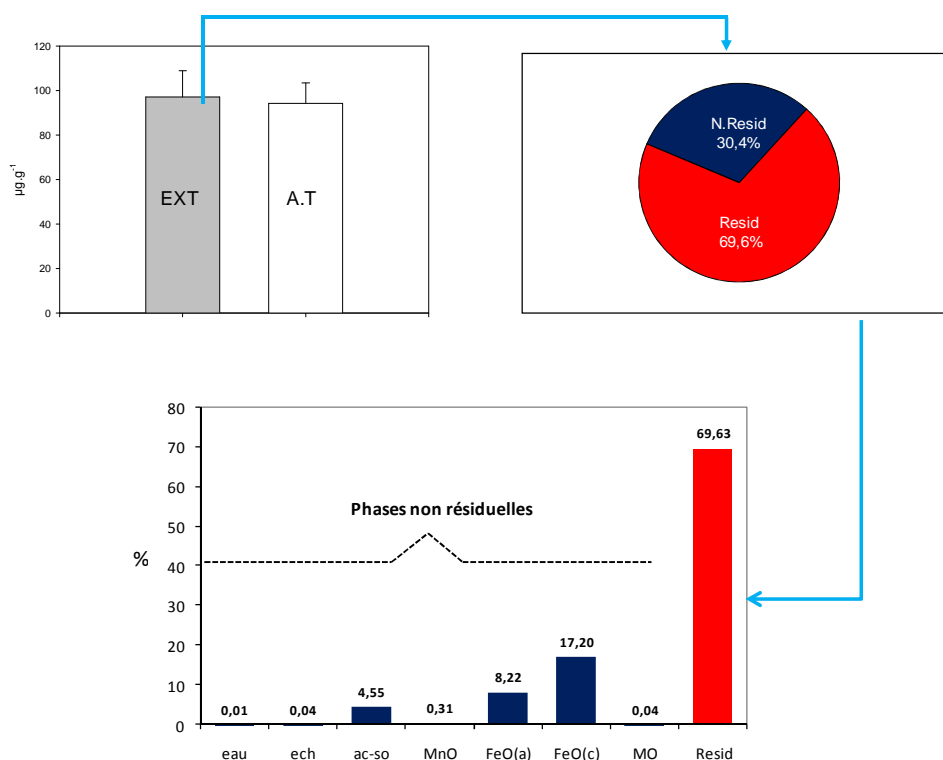


Figure 59 : Proportion de Zn résiduel et non résiduel dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; MnO : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.

La fraction de zinc non résiduel, se distribue majoritairement dans les oxydes de fer cristallin (environ 17%) et secondairement dans les oxydes de fer amorphes (8,22%). La phase acido-soluble ne retient que 4,5% du zinc total. Les autres fractions non résiduelles ne contrôlent

pratiquement pas le zinc dans les sédiments étudiés. Baruah et al. (1996) observent que le zinc non-résiduel s'associe préférentiellement à la fraction réductible dans les sédiments de la rivière Jhanji (Inde). Selon Bostick et al. (2001), le zinc est un élément chalcophile qui s'associe quelques fois avec les carbonates, ce qui se voit ici avec une présence de Zn dans la phase acido-soluble. Doyle et Otte (1997), puis Peltier et al. (2003) ont estimé cependant que sous des conditions oxydantes, le zinc peut être typiquement associé avec les oxydes de Fe/Mn.

II.1.5. L'arsenic

La figure 60 montre que l'arsenic issu de l'extraction séquentielle (résiduel + non-résiduel) présente des concentrations comparables à celui de l'attaque acide totale. Le rapport entre ces deux valeurs donne des recouvrements compris entre 101 et 104%.

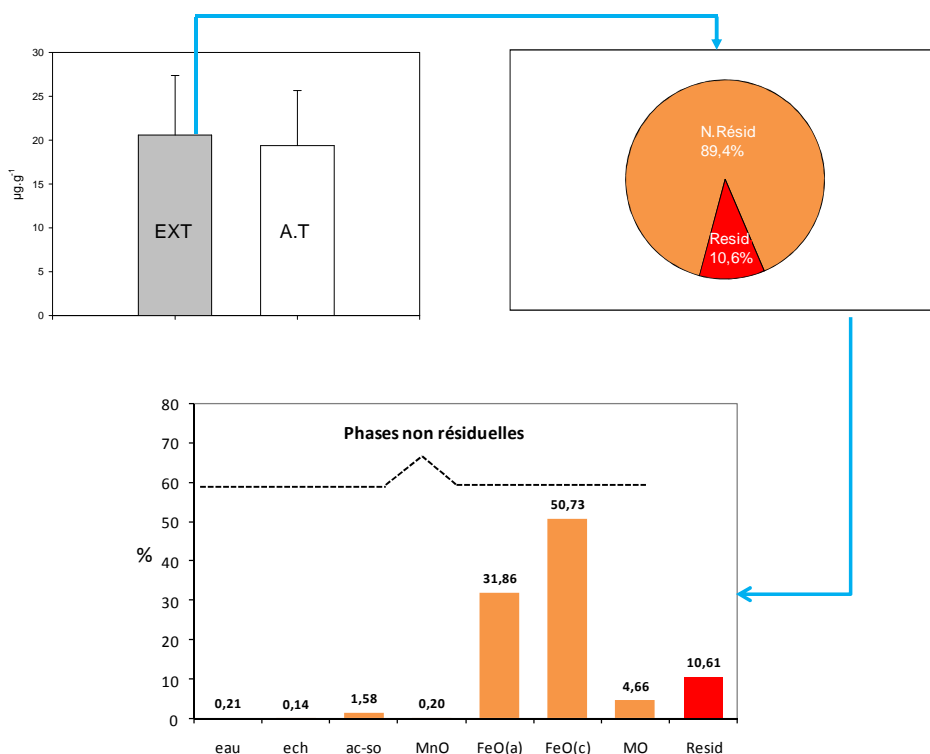


Figure 60 : Proportion de As résiduel et labile dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Résid : non résiduelle ; Résid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; MnO : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.

Les résultats détaillés de l'extraction séquentielle indiquent que la part résiduelle de l'arsenic est faible (environ 11%), comparée aux éléments précédents. Les oxydes de fer cristallin contrôlent plus de la moitié de l'arsenic (50,73%). La deuxième phase prépondérante est

l'oxyde de fer amorphe (environ 32%). Les fractions oxydable et acido-soluble retiennent chacune moins de 5% de l'arsenic des sédiments des cours d'eau de la Gascogne. Les autres fractions (soluble à l'eau, échangeable et oxyde de Mn) restent insignifiantes.

Ces résultats confirment ceux de nombreuses études menées sur l'arsenic (Waychunas et al., 1993 ; Sun et Doner, 1993 ; Goldberg et Johnston, 2001 ; Sherman et Randall, 2003 ; Gao et al., 2005 ; Salvarredy-Aranguren et al., 2008), qui montrent que cet élément est très fortement adsorbé sur des oxydes de métaux, en particulier les oxydes de fer (goethite, ferrihydrite, and hématite). Les résultats d'extraction séquentielle de Shaw (2004) montrent également que plus de 60% de l'arsenic dans les sédiments sont retenus par les oxydes de Fe/Mn. Cette forte affinité de l'arsenic pour les oxydes de fer a aussi signalé par Price et Pichler (2005) qui signalent qu'en moyenne 93% de l'arsenic dans les sédiments de surface de la baie de Tutum (Islande) sont contrôlés par les oxydes de fer. Ils notent que seul 3,7% de l'arsenic est lié aux phases échangeable et carbonatée, qu'ils qualifient de « biodisponible ».

A signaler que l'arsenic peut être contrôlé par la matière organique, même dans les conditions extrêmes de contamination minière, où les oxy-hydroxydes de fer sont très présents (Salvarredy-Aranguren et al., 2008).

II.1.6. Le cobalt

La concentration en Co obtenue par extraction séquentielle (résiduel + non-résiduel) est semblable à celle issue de l'attaque acide totale (Figure 61). Le ratio entre ces deux valeurs évolue de 90 à 108%.

L'analyse de la distribution du cobalt dans les sédiments de la Gascogne révèle que plus de 70% de cet élément est associé aux fractions non-résiduelles. Ces fractions sont dominées par les oxydes de fer et de Mn qui représentent plus de 47% du cobalt total. Toutefois, contrairement aux éléments précédents, c'est l'oxyde de fer amorphe (environ 25%) qui contrôle Co, suivi des oxydes de fer cristallin (environ 18%). Le reste de la fraction non-résiduelle se distribue entre les phases acido-soluble (environ 15%), oxydable (8%) et oxyde de Mn (4%). L'association du cobalt avec les fractions échangeable et soluble à l'eau est quasiment nulle dans les échantillons des sédiments étudiés. La phase résiduelle ne représente que 30% de la concentration totale.

Ces résultats soulignent le caractère lessivable du cobalt et donc facilement disponible dans l'environnement. Ils confortent ceux déjà obtenus dans la littérature. Leleyter et Probst (1999) montrent qu'entre 50 et 100% du cobalt des échantillons de la Piracicaba, de l'Ill, de la

Garonne et du Sebou est lié à la fraction non-résiduelle ; pour ces échantillons, ils observent que le cobalt s'associe majoritairement aux oxydes de fer et parfois de manière non négligeable aux fractions carbonatée et oxydable. Aussi, les travaux de Baize (1997) dans les sols Français ont montré que Co est contrôlé par les oxydes de Fer et de Mn. Récemment Hernandez et al. (2003), ont observé dans les sols forestiers français, que le cobalt était très facilement extractible et présentait une association préférentielle avec les oxydes de fer et la matière organique. Selon McBride (1989), la forte proportion de cobalt lessivable s'explique par le fait que dans les sols les oxydes de Fe, Mn et Al constituent les principaux pièges de Co. D'après Schelegel et al. (1998), le cobalt forme des complexes de sphère interne avec les minéraux argileux, ainsi il ne peut être lessivé lors de l'étape « cations échangeables » (voir chapitre II), ce qui explique le taux quasi nul de fraction lessivable trouvé dans les échantillons des sédiments des cours d'eau de la Gascogne. Enfin selon Koretsky et al. (2008), le cobalt est un élément sidérophile, et en tant que tel, il se trouve souvent associé avec le fer. Ces résultats rejoignent également ceux de Bur (2008) qui observe dans les sols de la région des relations très significatives entre Co et les oxydes de fer.

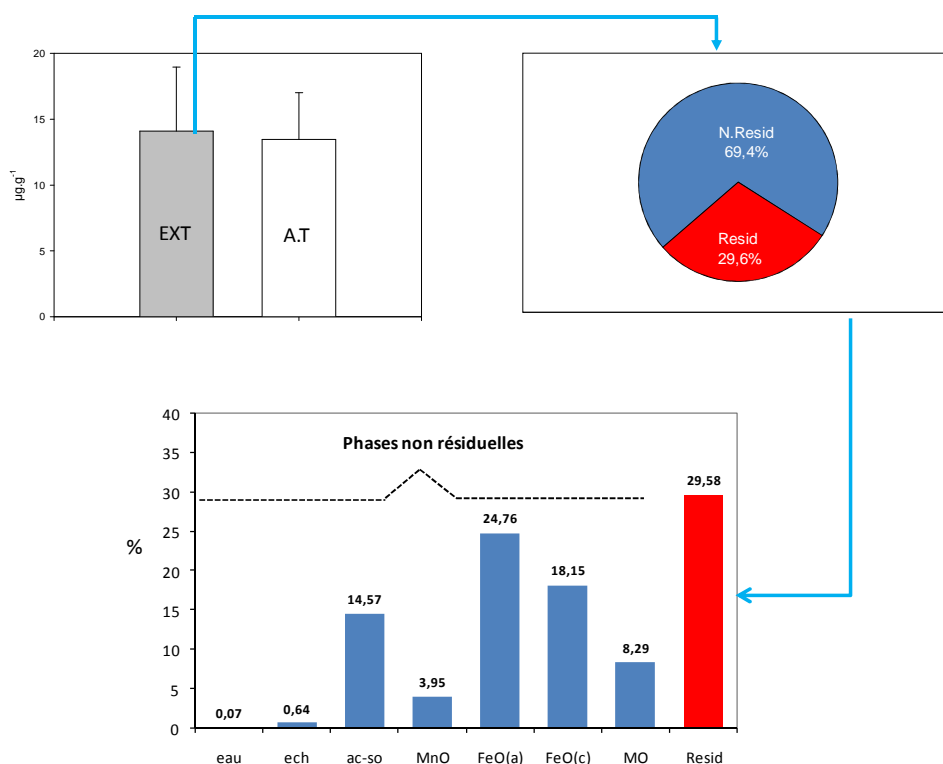


Figure 61 : Proportion de Co résiduel et labile dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; MnO : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.

II.1.7. Le plomb

Les résultats de l'extraction séquentielle (résiduel + non-résiduel) et ceux de l'attaque acide totale sont similaires (Figure 62) pour ce qui concerne la concentration totale en plomb dans les sédiments étudiés. Le ratio des concentrations issues de ces deux méthodes évolue entre 91 et 106%, selon l'échantillon.

Globalement, le plomb dans les sédiments des cours d'eau gascons reste en moyenne à environ 40% dans le résidu après extraction séquentielle. Le plomb dans la phase non résiduelle se distribue pour environ 20% dans la phase oxydable, 21% avec les oxydes de fer (où prédominent les oxydes de fer cristallin, environ 14% de la fraction totale) et pour 18% dans la phase acido-soluble. Les parties échangeable et soluble à l'eau ne contiennent quasiment pas de Pb.

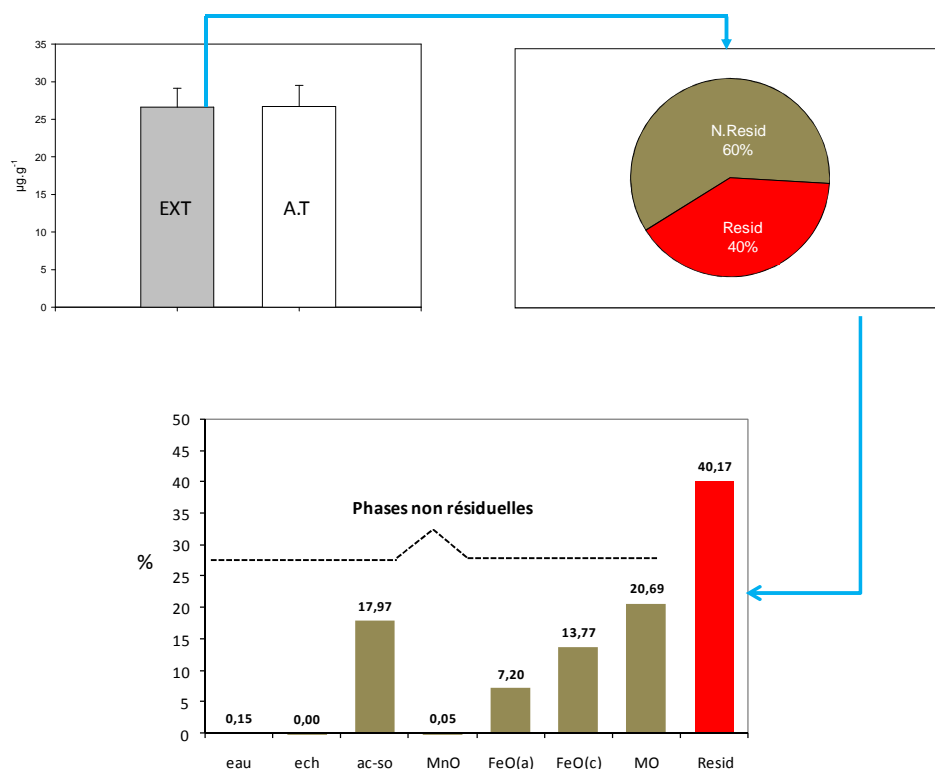


Figure 62 : Proportion de Pb résiduel et labile dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T : attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; MnO : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.

La forte proportion de plomb non-résiduel dans les sédiments a déjà été signalée par Salomons et Förstner (1980), puis par Leleyter et Probst (1999). Ces derniers obtiennent dans les sédiments de l'Ille (France), une distribution de plomb non-résiduel similaire à celles des

cours d'eau gascons. En effet, ils remarquent que le plomb, comme le cobalt, est lié aux carbonates, aux oxydes fer et à la fraction oxydable ; cependant la prédominance de la fraction réductible (très forte pour le cobalt) est beaucoup moins marquée dans les échantillons de l'III.

L'association de Pb avec la phase carbonatée peut être liée à son origine exogène car selon Teutsh et al. (2001) le plomb d'origine anthropique se retrouve souvent associé à la phase acido-soluble des sédiments. Toutefois, Sposito et al. (1982) montrent aussi que dans les sols, les carbonates constituent d'importants réservoirs naturels pour les éléments traces (y compris le plomb).

II.1.8. Le cadmium

La figure 63 montre qu'il y a peu de différence entre la concentration totale en Cd issue de l'extraction séquentielle (résiduel + non-résiduel) et celle obtenue par attaque acide. La valeur du recouvrement entre ces deux méthodes est comprise entre 93 et 108%, selon l'échantillon.

Les résultats de l'extraction séquentielle indiquent que dans les sédiments des cours d'eau gascons, une forte proportion de Cd est présente dans les phases non-résiduelles (76%), tout particulièrement dans la phase acido-soluble (environ 45%), le cadmium résiduel ne représente en moyenne que 24%. En dehors de la phase acido-soluble, le cadmium non-résiduel se répartit entre les oxydes de Mn (environ 4%), les oxydes de fer (environ 11%, surtout cristallin) et la phase oxydable (qui représentent environ 13%). Les phases échangeables et solubles à l'eau contiennent des quantités quasi négligeables de cadmium.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Zhigang et Zhengyu (2006) sur les sédiments du Lac Dongting (Chine centrale). Ils observent dans ces sédiments que les liaisons des métaux avec les phases carbonatées sont en général très faibles, à l'exception du cadmium qui s'associe pour environ 50% à cette phase. Probst et al. (2003) observent également une forte proportion de phase acido-soluble dans les sols forestiers français. Les résultats d'extraction séquentielle de Hlavay et Polyak (1998) indiquent environ 70% de Cd associé aux phases échangeables et carbonatée dans les sédiments. Selon Stalikas et al. (1999), les sols contenant des quantités élevées de carbonates ont tendance à plus co-précipiter Cd, conduisant ainsi à une plus grande proportion dans la phase carbonatée. De plus Zachara et al. (1991) estiment que Cd est, parmi les métaux bivalents, l'élément présentant la plus grande affinité avec la calcite. Cette forte liaison du cadmium avec les phases carbonatées explique probablement sa très grande sensibilité vis à vis des variations de pH, observées par certains auteurs (Alloway, 1995 ; Matusik et al., 2007).

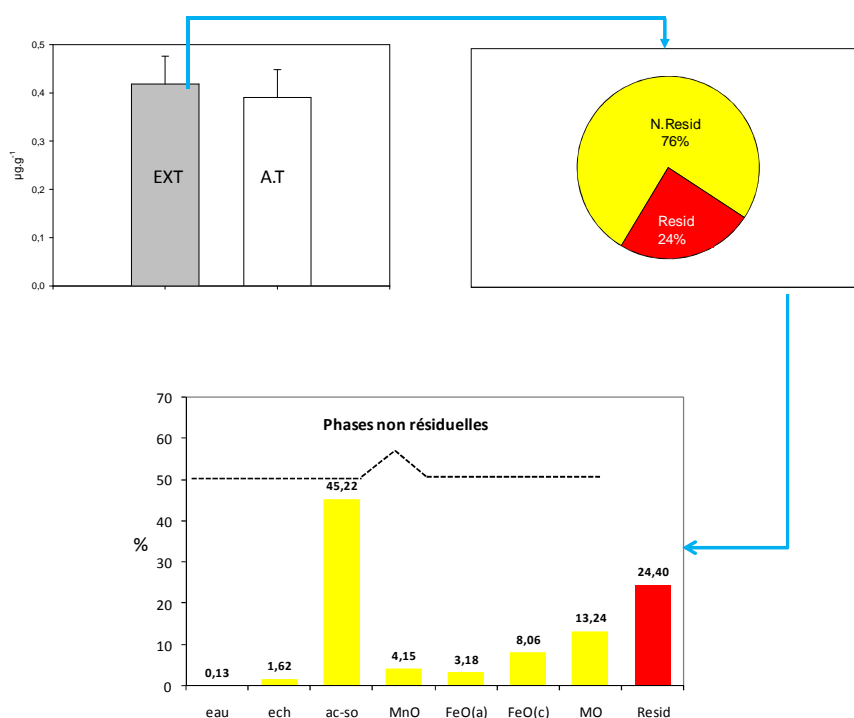


Figure 63 : Proportion de Cd résiduel et labile dans les sédiments de la Gascogne. EXT: extraction séquentielle (Σ des phases résiduelles et non résiduelles) ; A.T: attaque acide totale ; N.Resid : non résiduelle ; Resid : résiduelle ; ech : échangeable ; ac-so : acido-soluble ; MnO : oxydes de manganèse ; FeO(a) oxydes de fer amorphe ; FeO(c) : oxydes de fer cristallisés ; MO : matière organique.

II.2. Description par fractions résiduelles et non résiduelles

L'objectif ici est de comparer les différentes phases obtenues et d'en ressortir globalement celles ayant une action significative dans le contrôle des PHE des sédiments des cours d'eau de la Gascogne. La figure 64 permet de distinguer trois groupes de fractions sédimentaires en fonction de leur importance dans le contrôle des PHE:

a) le premier groupe est composé de la **phase soluble à l'eau, de la phase échangeable et des oxydes de Mn**. Chacune de ces phases compte pour moins de 5% de la fraction totale, quelque soit le PHE étudié. La fraction soluble la plus élevée est pour le cuivre (environ 0,6%), tandis que la fraction échangeable la plus significative se rencontre au niveau du cadmium (environ 1,6%). L'oxyde de Mn, comparé aux deux premières phases, présente des maxima plus élevés, précisément au niveau de Cd et Co (4,15 et 3,95%, respectivement). Ces premières observations soulignent d'une part, l'absence ou la très faible teneur en sels évaporitiques dans les sédiments de la Gascogne et d'autre part, le rôle mineur des charges permanentes des argiles (malgré la présence de smectite à forte CEC), de la matière organique ou des oxydes de Mn dans la fixation des PHE des sédiments étudiés. En effet selon Leleyter

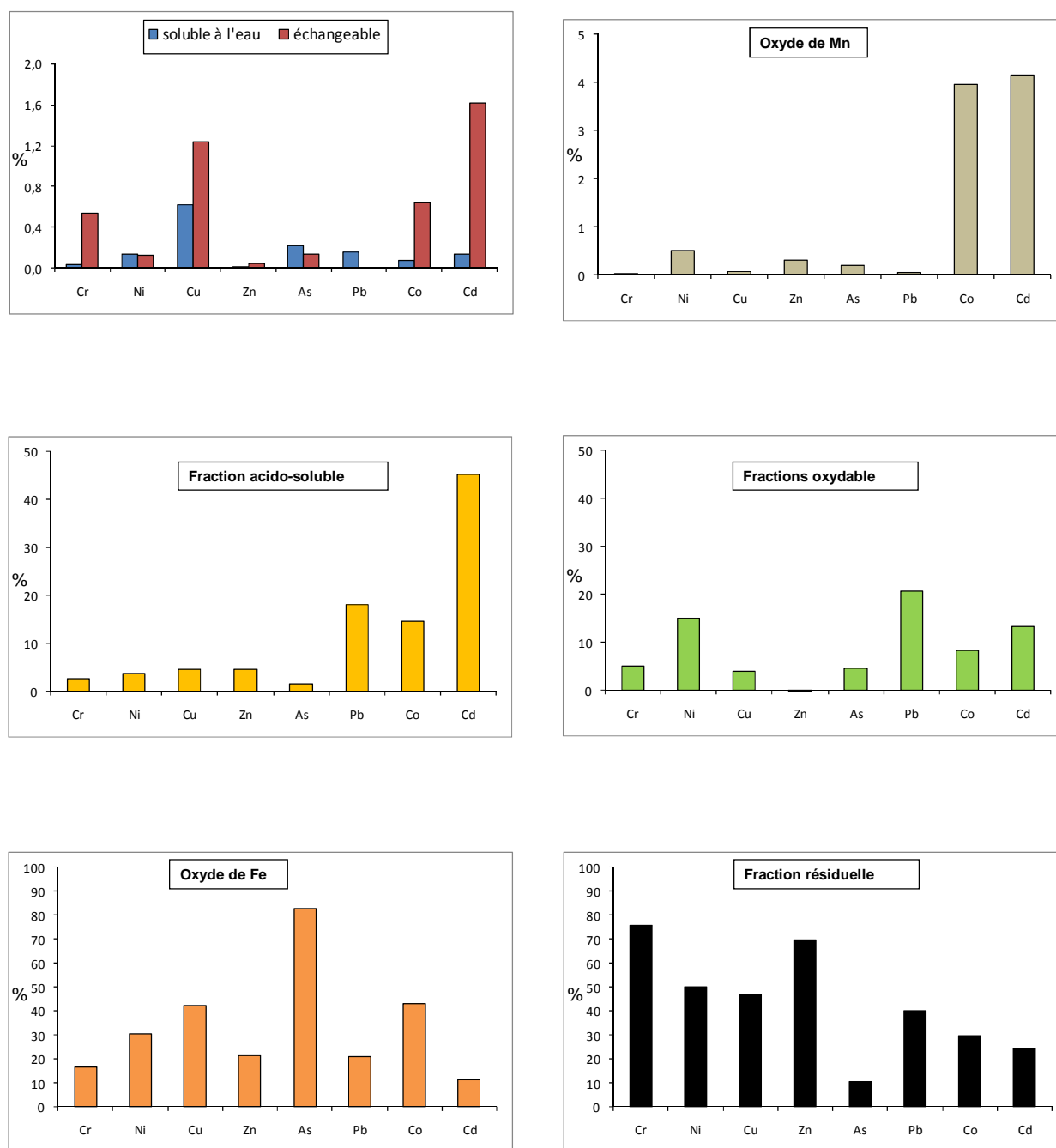


Figure 64 : Proportion des différentes fractions issues de l'extraction chimique séquentielle des sédiments des rivières de Gascogne.

et Probst (1999), la proportion de phase soluble à l'eau est significative seulement si le sédiment étudié possède une part importante d'évaporite. Ces auteurs montrent également que les éléments extraits durant l'étape échangeable, sont ceux liés à la charge permanente des minéraux, qui par simple échange cationique peuvent se retrouver dans la phase dissoute. Ces résultats confirment la très faible corrélation en PHE et le manganèse total, observé au chapitre III, ainsi que la contamination relativement faible de la région, observée au chapitre IV. En effet, si les sédiments des cours d'eau de la Gascogne présentaient une contamination anthropique majeure, on aurait eu une adsorption plus importante des PHE sur les sites échangeables (Salomons et Förstner, 1980).

b) le second groupe est constitué de la phase acido-soluble et de la fraction oxydable. Ces deux fractions sont caractérisées par des taux de PHE relativement élevés, comparées aux trois fractions précédentes. Dans l'ensemble, la part de chacune des deux fractions dans le piégeage des PHE, n'excède pas 25% de la concentration totale. Seule la fraction acido-soluble contrôle environ 50% de la teneur totale en Cd. La proportion de PHE associée à la fraction acido-soluble, pour les autres éléments, reste inférieure à 20%. Ces observations corroborent celle du chapitre III où nous avons pu montrer que parmi les PHE étudiés seul Cd présentait une association significative avec les carbonates.

Pour la phase oxydable, les plus fortes proportions de PHE associés à cette phase sont observées pour Cd, Ni et Pb (environ 13, 15 et 20%, respectivement), pour les autres PHE elle compte pour moins de 10% de la fraction totale.

c) le troisième et dernier groupe comprend la fraction réductible et la fraction résiduelle. Ces deux phases présentent, dans l'ensemble, les meilleurs taux de piégeage des PHE dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne. La part de chacune d'elle, dans le transport des PHE, évolue entre 10 et 90% de la fraction totale du sédiment. Les plus fortes implications des phases réductibles (> 40%) sont à noter au niveau de Cu<Co<As, alors que les plus faibles sont au niveau de Cd, Cr et Pb (moins de 20%).

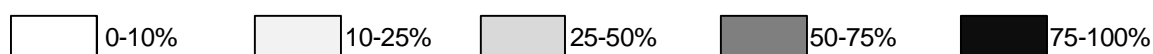
La phase résiduelle est, par contre, plus significative (> 40%) dans le contrôle de Cr>Zn>Ni>Cu>Pb. Seuls Cd et As se trouvent à moins de 20% dans les résidus des sédiments. La fraction "résiduelle + réductible" représente plus de 60% de la fraction totale de chaque PHE, excepté dans le cas du cadmium (moins de 40%). Ces résultats de l'extraction séquentielle confirment également ceux du chapitre III. En effet nous avons montré que tous les PHE était associés aux oxydes de fer et aux aluminosilicates (représentés ici par la phase résiduelle), excepté Cd.

II.3. Conclusion

Le bon recouvrement entre la concentration des PHE obtenue en sommant les concentrations des différentes fractions résiduelle et non résiduelles issues de l'extraction séquentielle et celle obtenue par attaque biacide totale de l'échantillon (de 90 à 110%) témoigne d'un très bon rendu de la méthode mise au point par Leleyter et Probst (1999) pour la spéciation des éléments traces dans les sédiments fluviaux. Parmi les PHE étudiés, seul le cuivre présente un recouvrement moyen de 118%. Cette légère augmentation du pourcentage du cuivre issu de l'extraction séquentielle par rapport au cuivre obtenu par attaque acide total, serait selon Hernandez (2003) et Snäll et Lijefors (2000) liée aux variations du pH et aux divers acides utilisés au cours de l'extraction séquentielle qui auraient tendance à augmenter la dissolution (90 à 100%) de certains minéraux contenant du cuivre (les chlorites). Cependant, comme l'a signifié Hernandez (2003), ces résultats ne remettent pas en cause l'efficacité de l'extraction du cuivre car les chlorites sont des minéraux minoritaires dans les sols français.

La description détaillée des résultats de l'extraction séquentielle par élément et par phase sédimentaire permet de mettre en évidence 4 phases majeures dans le contrôle des PHE : phase résiduelle, les oxydes de fer, la phase acido-soluble (carbonates) et à un degré moindre la phase oxydable (matière organique). Cependant l'ordre d'abondance des ces différentes phases varie d'un élément à un autre (Tableau 26).

Tableau 26 : Récapitulatif de l'importance des différentes fractions résiduelles et non résiduelles dans le contrôle des PHE dans les sédiments gascons.



Fractions	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cd
Soluble à l'eau								
Echangeable								
Acido-soluble								
Oxydes de Mn								
Oxydes de Fe (c+ a)								
Oxydable								
Résiduelle								

III. POTENTIEL DE MOBILITE ET DISPONIBILITE DES PHE

Selon Salomons et Förstner (1980), la mobilité et la toxicité des éléments traces sont liées à leur proportion de fractions non résiduelles. Plus un élément a une forte proportion de fraction non résiduelle, plus sa capacité de mobilité et de disponibilité pour le milieu et pour les organismes vivants est grande, et inversement si la fraction résiduelle est dominante. Ainsi, en comparant les fractions résiduelles et non résiduelles des PHE étudiés on s'aperçoit que As, Cd, Co et Pb sont associés à plus de 60% à la fraction non résiduelle (Figure 65). A l'opposé de ces éléments, les autres PHE (Cr, Zn, Ni et Cu) sont plutôt associés préférentiellement à la phase résiduelle qui représente en moyenne plus de 50% de fraction totale.

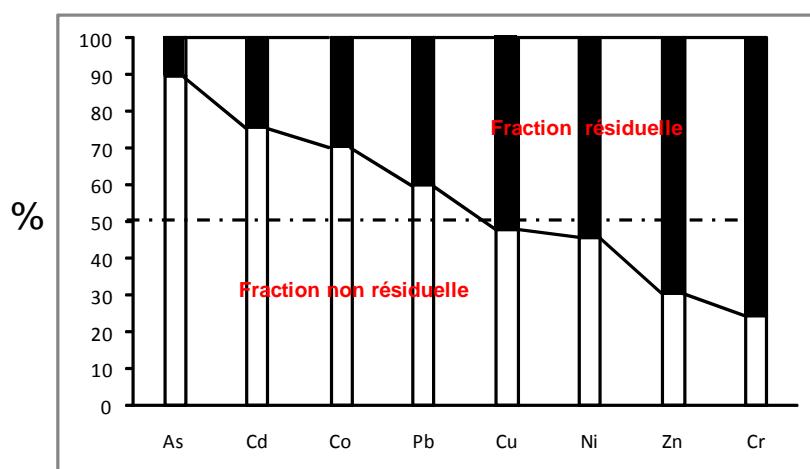


Figure 65 : Proportion de phase non résiduelle vs phase résiduelle des PHE dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne.

Ces résultats traduisent que As, Cd, Co et Pb sont potentiellement plus sensibles aux variations des conditions physico-chimiques des systèmes aquatiques de la Gascogne que le reste des PHE. Parmi eux, l'arsenic avec environ 90% de fractions non résiduelles pourrait logiquement être considéré comme l'élément possédant le plus grand potentiel de mobilité et de disponibilité. Néanmoins, compte tenu des proportions de chaque phase non résiduelle, nous pouvons affirmer que c'est plutôt Cd qui présente le plus grand potentiel de mobilité et de disponibilité. En effet, dans les 80% de part non résiduelle de Cd, on retrouve environ 50% de phase acido-soluble, tandis que l'arsenic n'est quasiment pas associé à cette phase alors qu'il est fortement associé à plus de 80% aux oxydes de fer (Figure 66). Or selon plusieurs travaux (Ma et Rao, 1997 ; Leleyter et Probst, 1999), parmi les éléments associés aux phases non résiduelles, ceux liés aux fractions échangeables et carbonatées sont plus facilement extractibles face aux changements de conditions physico-chimiques de l'environnement (donc

plus mobiles et potentiellement plus toxiques que ceux liés aux phases réductibles et oxydables).

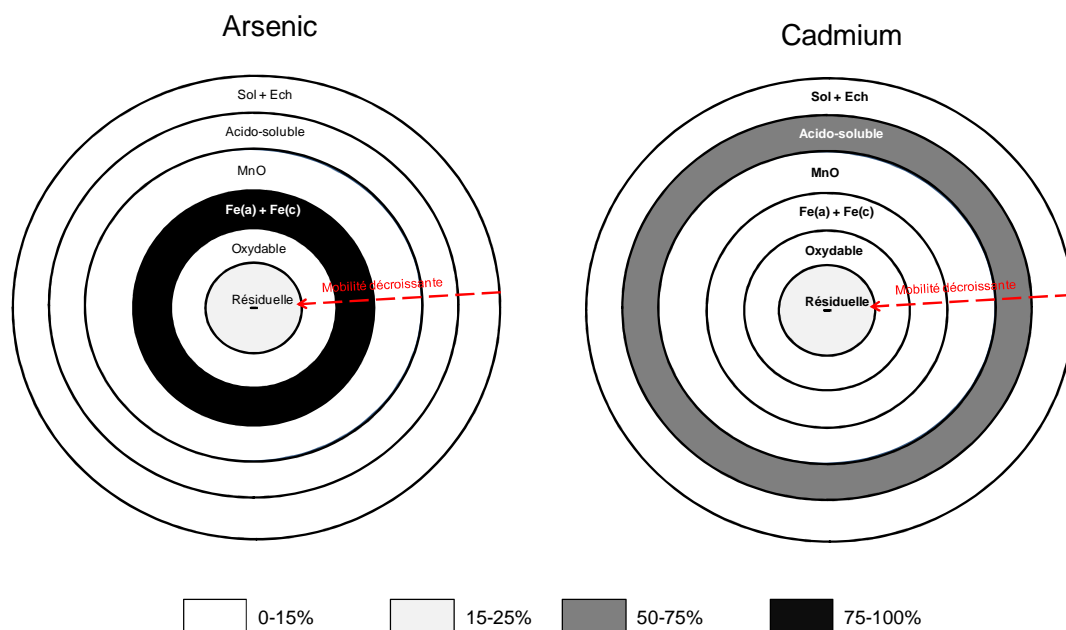


Figure 66 : Comparaison de la distribution de Cd et As dans les différentes fractions extraites, et indication de l'importance du potentiel de mobilité.

Ainsi, en tenant compte de la proportion totale des phases non résiduelles, mais également de la part de chaque fraction non résiduelle, nous pouvons estimer que la disponibilité et la mobilité des PHE dans les sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne évolue dans l'ordre suivant, en allant du plus mobile vers le moins mobile: Cd > As > Co > Pb > Cu > Ni > Zn > Cr. Cependant, étant donné que certains auteurs (Waychunas et al., 1993 ; Goldberg et Johnston, 2001 ; Sherman et Randall, 2003 ; Gao et al., 2005) montrent que l'intensité de la liaison entre les éléments traces et les oxydes de fer (qui est dans notre cas, la fraction non résiduelle majoritaire dans le contrôle des PHE étudiés, excepté Cd) varie d'un élément à l'autre, on peut supposer que cet ordre peut changer si on essaie d'approfondir notre analyse. En effet, selon Wang et Mulligan (2006) l'arsenic, par exemple, malgré sa très forte liaison avec les oxydes de fer (goethite, ferrihydrite, and hématite), est caractérisé par une inhibition de sa mobilité dans les sédiments, car il forme des complexes de sphère interne avec ces minéraux. Seule une variation importante des conditions du milieu peut permettre de remobiliser cet élément. On peut donc penser que l'arsenic fixé dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne, malgré sa très forte proportion en phase non résiduelle (dominée largement par les oxydes de fer), est probablement moins sensible à la mise en solution que d'autres éléments aux proportions non résiduelles moins importantes. Pour s'assurer de ce

fait, nous avons calculé le coefficient de distribution (K_d) entre les phases. Le K_d se définit comme le rapport des concentrations entre la phase dissoute ($\mu\text{g.l}^{-1}$) et la phase particulaire ($\mu\text{g.g}^{-1}$) des cours d'eau (Chiffolleau et al., 1994). Pour le calcul de ce K_d nous avons utilisé, comme phase particulaire, les données des sédiments de fond. En effet, nous n'avons pas de données sur les matières en suspensions (qui sont généralement utilisées pour le calcul du K_d), mais ayant considéré uniquement les fractions fines ($<63\mu\text{m}$) des sédiments, nous pouvons supposer que ces fractions sont représentatives des MES.

Le K_d est généralement influencé par les paramètres physico-chimiques des systèmes aquatiques, mais également par l'intensité de la liaison des éléments traces dans chacune des fractions non résiduelles. Ainsi, en étudiant l'évolution de K_d par rapport à certains paramètres physico-chimiques de la phase dissoute, on peut évaluer l'intensité de la relation qui existe entre un PHE du sédiment, notamment dans sa phase non résiduelle, et la solution. En effet, si les complexes de sphère interne prédominent alors le K_d de cet élément sera moins sensible aux conditions du milieu, et inversement si ce sont les complexes de sphère externe (ou d'autre relation de surface) qui sont prépondérants.

Les résultats de la relation entre les K_d (phase dissoute/phase particulaire) des PHE et les paramètres physico-chimiques des eaux de la Gascogne sont résumés dans le tableau 26.

A partir de ces résultats, on peut noter que la plupart des K_d (notamment celui de Co) évolue positivement avec les concentrations en chlorures et en carbone organique dissous. Seuls les K_d de Cr, Zn et As présentent de moins bonnes relations avec ces deux ligands. La faible relation de ces ligands avec Cr et Zn peut s'expliquer par la forte proportion de ces deux PHE dans la phase résiduelle, observée plus haut. En revanche, les résultats de As (absence de relation K_d /paramètres physico-chimiques de la phase dissoute, en dépit d'une présence importante en phase non résiduelle par association avec les oxydes de fer) confirment ceux de Wang et Mulligan (2006), et nous amène à penser que l'arsenic des sédiments des cours d'eau de Gascogne forme avec les oxydes de fer des complexes de sphères internes. Ces résultats rejoignent également ceux de Charlet et Manceau (1993) qui en utilisant la technique EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) remarque que l'arsenic forme des complexes de sphère interne à la surface des oxy-hydroxydes de fer. Aussi, Sigg et al. (2006) montrent que les phases amorphes présentent une plus grande solubilité que les phases plus cristallines, pour une même composition. Or, parmi tous les éléments étudiés, seuls As est présent à plus de 50% dans la phase cristalline. Il sera par conséquent relativement moins mobile dans les conditions physico-chimiques des eaux de surface de la Gascogne.

Le pH et les concentrations en HCO_3 présentent une liaison avec les K_d des PHE des cours des rivières gasconnes. Cependant, contrairement aux deux premiers ligands, ces derniers n'influencent significativement que les K_d de Pb et Cd. De plus, la corrélation négative avec les K_d de ces 2 éléments indique que plus les eaux de la Gascogne sont alcalines, moins le cadmium et le plomb sont présents en phase dissoute. Les résultats précédents ont montré que Cd et Pb présentaient les proportions de fractions acido-solubles les plus élevées dans la phase non résiduelle des sédiments étudiés. On peut donc en déduire que la sensibilité des K_d de Pb et Cd vis-à-vis du pH des eaux est liée à leur proportion de phase carbonatée. Ceci montre que les éléments associés à la phase acido-soluble sont très sensibles aux variations (même mineures) des paramètres physico-chimiques des milieux aquatiques. En effet, malgré la faible variabilité du pH dans les eaux de la région (observé au chapitre III), la présence en phase dissoute des deux éléments, Pb et Cd (aux proportions relatives de fractions carbonatées élevées), est néanmoins contrôlée par le pH. Ces résultats confirment ceux de nombreux auteurs (Salomons et Förstner, 1980 ; Leleyter et Probst, 1999) qui montrent que les éléments associés à la phase acido-soluble sont plus extractibles que ceux fixés sur les oxydes.

Tableau 27 : Coefficient de corrélation (r^2 , $n=23$, $p<0,001$) entre les paramètres physico-chimiques de la phase dissoute et les coefficients de distribution (K_d) des PHE : $K_d = \text{PHE dissous}/\text{PHE sédiments}$; $r^2>0,5$ considérés comme significatifs et marqués en gras.

	K_{dCr}	K_{dCo}	K_{dNi}	K_{dCu}	K_{dZn}	K_{dAs}	K_{dCd}	K_{dPb}
COD	0,17	0,95	0,58	0,61	0,48	0,32	0,67	0,63
Cl	0,22	0,91	0,55	0,48	0,27	0,38	0,65	0,61
pH	-0,03	-0,04	-0,32	0,11	-0,30	0,23	-0,50	-0,48
HCO_3	0,13	0,01	-0,32	-0,15	-0,36	0,06	-0,56	-0,51
NO_3	-0,14	-0,10	-0,30	0,04	-0,12	0,11	-0,48	-0,37
SO_4	0,29	0,37	0,18	0,29	-0,13	0,47	-0,07	-0,07

Nous pouvons finalement retenir, à la suite de cette discussion, que dans les eaux de surface de la Gascogne, trois éléments (Cd, Pb et Co) présentent une sensibilité vis-à-vis des paramètres physico-chimiques de la phase dissoute. Ils possèdent par conséquent les potentiels de disponibilité et de mobilité, dans les milieux aquatiques de la Gascogne, les plus importants. Ceci peut avoir un impact sur la toxicité de la faune et de la flore aquatique, sans que l'on puisse ici l'apprécier. En revanche, le chrome, le zinc et l'arsenic sont relativement stables dans les conditions physico-chimiques des eaux de surface de la Gascogne.

Enfin, ces résultats montrent que pour évaluer le potentiel de mobilité d'un PHE par rapport à un autre, dans de tels milieux, où les paramètres physico-chimiques varient très peu, se limiter uniquement à la proportion totale de phases non résiduelles, peut conduire à des conclusions erronées. Il est donc souhaitable, de connaître en plus de la fraction non résiduelle totale, la proportion de chaque phase non résiduelle dans le contrôle d'un PHE donné.

IV. RELATION ENTRE PART ANTHROPIQUE DES PHE ET LEUR DISTRIBUTION DANS LES DIFFERENTES PHASES NON RESIDUELLES

Conformément aux résultats de plusieurs auteurs (Salomons et Förstner, 1980 ; Qian et al., 1996 ; Leleyter et al., 1999 ; Relic et al., 2005), la phase résiduelle comporte uniquement des éléments inclus à l'intérieur des réseaux cristallins des différents minéraux, ce qui implique une origine exclusivement lithogénique. Ainsi, dans ce paragraphe dont l'objectif est de déterminer les relations entre la contribution anthropiques en PHE dans les sédiments et leur distribution dans les différentes phases, seules les données de la fraction non résiduelle ont été utilisées. Parmi les phases non résiduelles, les PHE associés aux fractions échangeable et carbonatée sont plus facilement extractibles (donc plus mobiles) que ceux liés aux phases réductibles et oxydables (Salomons et Förstner, 1980 ; Ma et Rao, 1997 ; Leleyter et Probst, 1999). C'est ce que nous avons pu vérifier dans la partie précédente. Pour tenter d'identifier les sites préférentiels de fixation des PHE d'origine anthropique dans les sédiments de Gascogne, nous avons mis en relation le pourcentage de PHE associé aux différentes phases non résiduelles, avec la proportion de PHE anthropique (déterminé dans le chapitre IV). Pour cela trois groupes de phases non résiduelles ont été retenues : échangeable+carbonatée, réductible et oxydable. L'influence de ces apports anthropiques sur la concentration totale dans l'ensemble des phases non résiduelles a également été évaluée. Les relations obtenues (Figure 67) montrent que la proportion de PHE lié aux phases échangeable+carbonatée augmente avec les apports anthropiques, de façon proportionnelle d'un PHE à l'autre. En revanche, aucune relation significative n'a été observée pour l'ensemble des PHE entre la contribution anthropique et les phases réductibles et oxydables des sédiments. Ces résultats révèlent que les PHE anthropiques se fixent préférentiellement sur les fractions les plus lessivables des sédiments de la Gascogne (particulièrement sur les carbonates).

Ces résultats rejoignent ceux de nombreux auteurs. Lee et al. (1976) estiment que le surplus de métaux introduit par les activités anthropiques dans un système aquatique s'associe généralement avec les formes chimiques relativement instables et sont, de plus, facilement

captés par la faune et la flore aquatiques. Dans les sédiments du Rhin et de l'Ems (Allemagne), Salomons et Förstner (1980) montrent une diminution significative de la part résiduelle et une augmentation remarquable de la proportion de la fraction carbonatée lorsque la teneur totale en Cu, Zn et Pb augmente du fait de la pollution anthropique. Aussi dans les sédiments de la rivière Pearl (au Sud de la Chine), Liu et al. (2003) ont observé que le plomb retrouvé dans la phase carbonatée avait une origine anthropique. Bur et al. (2008, soumis) observent également des résultats identiques sur le Pb d'origine anthropique dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne. Nos résultats confirment aussi le risque environnemental potentiel que peut poser Cd (comparé aux autres PHE) dans les écosystèmes aquatiques. En effet, aussi bien le cadmium anthropique que le cadmium naturel présente de fortes associations avec la phase carbonatée qui est généralement réputée très sensible aux conditions du milieu (pH, potentiel redox, salinité, etc.) et très soluble.

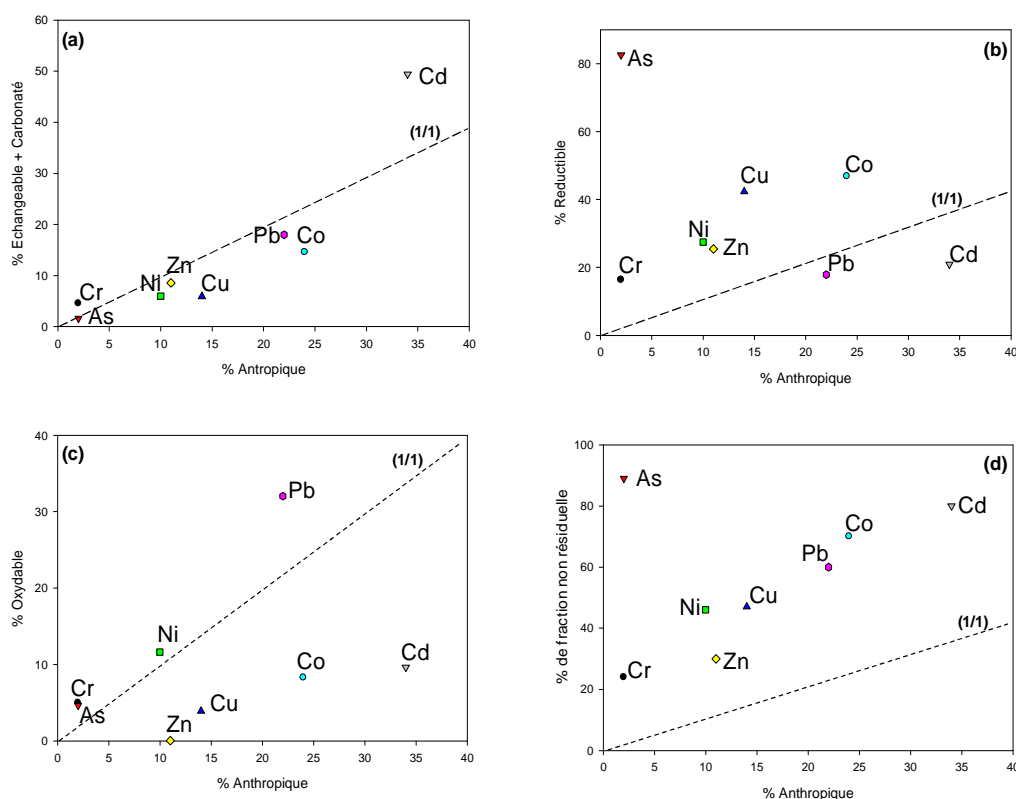


Figure 67 : Relation entre la proportion de PHE associé à la phase échangeable+carbonatée (a), réductible (b), oxydable (c) et non résiduelle (d), et la part anthropique (cf. chapitre IV) dans les sédiments des cours d'eau gascons. Ligne discontinue = droite 1/1.

Ces résultats soulignent également le caractère nocif des polluants émis par les activités anthropiques comparé à ceux issus du substratum géologique. En effet alors que les éléments d'origine lithologique sont généralement associés à des phases relativement stables (par

exemple à l'intérieur des réseaux cristallins), ceux provenant des activités anthropiques s'associent préférentiellement aux fractions qui présentent une grande disponibilité.

Enfin, on peut également retenir de ces résultats que la proportion de phases non résiduelles totale n'est pas forcément le meilleur indice pour évaluer l'ampleur d'une contamination dans un échantillon donné. Le cas de l'arsenic est illustratif : en effet, en dépit d'un très fort taux de fraction non résiduelle totale (environ 90%), la concentration en arsenic présente une très faible contribution anthropique (moins de 2%) et il est associé à une phase à disponibilité réduite (oxydes de fer). Si nous avons tenu compte de la fraction non résiduelle totale pour évaluer l'ampleur de la contamination, cela nous aurait conduit à penser que l'arsenic est l'élément le plus contaminé de la région. Or naturellement, l'arsenic est très fortement associé aux oxydes de fer, avec lesquels il forme des complexes de sphère interne, et il est donc difficilement mobilisable dans les milieux naturels.

V. SPECIATION DES TERRE RARES

V.1. Variations des différentes fractions extraites

Les résultats de l'extraction séquentielle montrent que la part de chacune des deux premières fractions non résiduelles (soluble à l'eau et échangeable) est quasiment négligeable dans le contrôle des terres rares (inférieure à 0,1%). Les autres fractions présentent des pourcentages (Figure 68) plus ou moins importants selon le type de terre rares (LREE, MREE et HREE) :

- Dans la phase acido-soluble, la proportion des terres rares légères (LRRE) par rapport au REE total varie de 10 à 12%, tandis que celle des terres rares moyennes (MREE) et lourdes (HREE) évolue respectivement de 15 à 21% et de 14 à 20%.
- Dans la phase réductible le contraste entre LREE et HREE est beaucoup plus prononcé. En effet, le pourcentage de LREE liées à cette phase est compris entre 4 et 6%, alors que celui des HREE varie entre 17 et 20%, soit le triple des LREE. La proportion de MREE liée à cette fraction réductible évolue de 6 à 19%.
- Le profil de distribution de la phase oxydable est marqué par la forte proportion de Gd (environ 27%). La part de cette fraction dans le contrôle des autres MREE évolue entre 14 et 19%, alors que pour LREE et HREE elle varie respectivement de 9 à 12% et de 12 à 14% de la fraction totale des REE dans les sédiments des cours d'eau de la Gascogne.
- Contrairement aux phases non résiduelles, la distribution des REE dans la phase résiduelle est marquée par une abondance des LREE par rapport aux HREE et un appauvrissement en

MREE. Les REE plus légères évoluent entre 71 et 76%, alors que les REE moyennes et lourdes ont des proportions comprises entre 43 et 56%.

Cette description indique globalement que les terres rares légères présentent une proportion de phase non résiduelle inférieure à celle des terres moyennes et lourdes. Cependant la phase non résiduelle de toutes ces REE est dominée par trois phases (carbonaté, réductible et oxydable). Cette distribution des terres rares dans ces trois phases a déjà été soulignée par Leleyter et al. (1999) dans les sédiments et matières en suspension de différents cours d'eau du monde, mais également par Hernandez (2003) dans les sols forestiers français et Bur (2008) dans les sols agricoles de la région.

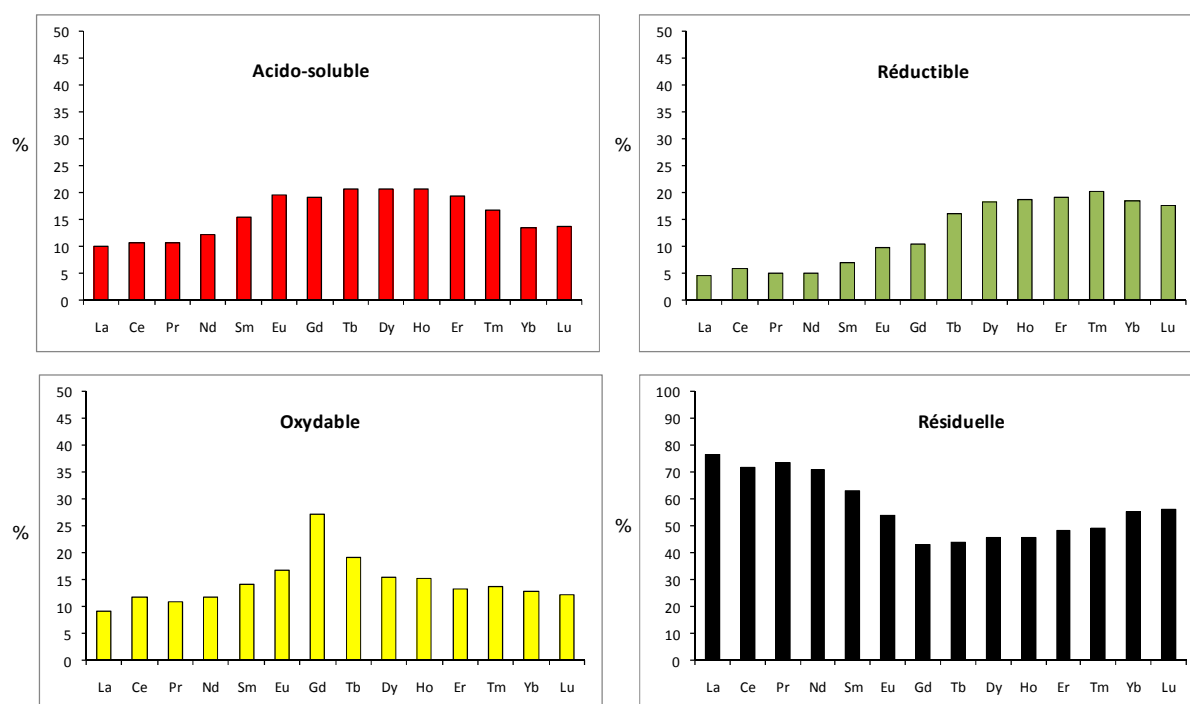


Figure 68 : Pourcentage total de REE des différentes phases non résiduelles extraites par extraction séquentielle et dans le résidu des sédiments des cours d'eau de la Gascogne. Seules les fractions présentant des concentrations significatives ont été considérées.

V.2. Profils de distribution des REE dans les différentes fractions.

Les diagrammes de distribution des REE dans les phases non résiduelle et résiduelle normalisés par rapport au PAAS montrent des évolutions différentes suivant la phase (Figure 69). La phase résiduelle par exemple, présente un profil de distribution comparable à celui de la teneur totale, obtenu au chapitre III. En effet, cette phase se caractérise par un enrichissement des LREE par rapport aux HREE et une anomalie positive en europium. Cependant les valeurs du fractionnement LREE/HREE ($La/Yb = 1,99$) et de l'anomalie en Eu ($Eu^* = 1,35$) dans la phase résiduelle sont légèrement plus prononcées que celles de

l'échantillon total ($La/Yb = 1,52$ et $Eu^*=1,24$). Ce fractionnement plus faible dans l'échantillon total s'explique en partie par la compensation du déficit en HREE dans la phase résiduelle par l'adsorption préférentielle des terres rares moyennes (MREE) sur les matières organiques et les carbonates, et des terres rares lourdes par les oxydes de fer. C'est la raison pour laquelle on obtient des profils convexes pour la distribution des terres rares dans les phases acido-soluble et oxydable (enrichissement en MREE), et des profils croissants dans les oxydes de fer (enrichissement en HREE). L'anomalie positive en europium est également visible au niveau de la phase acido-soluble ($Eu^*=1,16$). Ces résultats confirment ceux de nombreux auteurs (Brookins, 1989 ; Orlando et al., 1994 ; Riou et al., 1998 ; Leleyter et al., 1999b) qui montrent que l'euporium se substitue très souvent, suivant les conditions du milieu, au calcium et au strontium du fait de la similitude de leurs rayons ioniques.

Le cérium et le gadolinium présentent également des anomalies positives dans la phase non résiduelle ($Ce^*=1,10$ et $Gd^*=1,80$). Ces anomalies sont dues, comme l'ont montré Leleyter et al. (1999), à la fixation préférentielle de Ce sur les oxydes de Fer et du gadolinium sur les matières organiques. Cependant la raison pour laquelle ces anomalies ne sont pas visibles dans le profil de distribution de l'échantillon total (voir chapitre III) vient du fait que les phases présentant ces anomalies ne représentent chacune pas plus de 25% de la fraction totale. On peut donc supposer que leur caractéristique individuelle est couverte par celle de la fraction résiduelle qui présente une proportion plus importante (entre 40 et 76%).

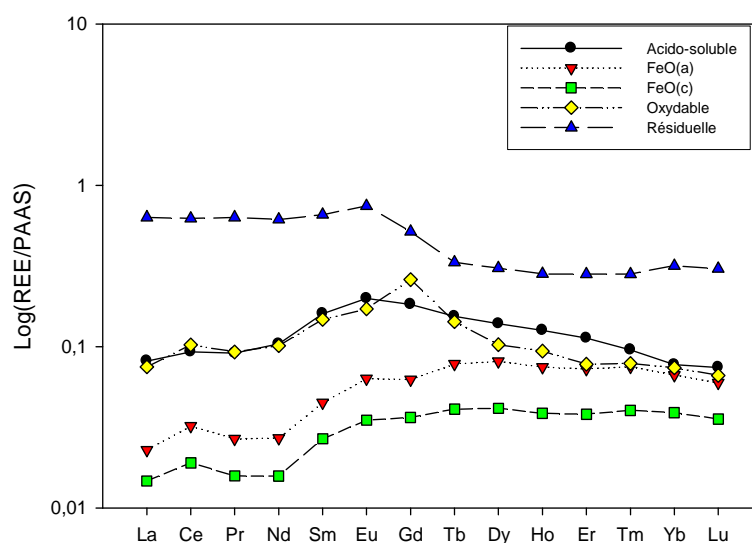


Figure 69 : Profils de distribution des REE des différentes phases non résiduelles d'extraction séquentielle et du résidu normalisés par rapport au PAAS.

Ces résultats de l'extraction séquentielle donnent une explication claire au fractionnement entre les REE, observé au chapitre III. En effet, le fait que, dans la phase résiduelle, les LREE présentent un enrichissement par rapport aux HREE, et que, dans les phases non résiduelles, ce sont plutôt les HREE qui sont enrichies, traduit que les HREE sont potentiellement plus lessivables que les LREE. Ces dernières sont relativement stables et caractérisées par une faible disponibilité par rapport aux HREE. Cette différence est bien illustrée par les échantillons de sédiment du Touch. En effet, en étudiant l'évolution des différentes phases extractibles le long du Touch (Figure 70), on s'aperçoit que les proportions labiles de La et Yb (représentant respectivement les LREE et HREE) par rapport au total de REE de l'amont à l'aval du Touch montrent des différences très significatives. Alors que le pourcentage de phase non résiduelle du lanthane diminue très peu (environ 3%) de TO1 à TO4, celle de l'ytterbium, sur la même distance, baisse en moyenne de 10%. Ceci traduit que les HREE présentent en moyenne une remobilisation 3 fois plus élevée que celle des LREE dans ce cas d'étude.

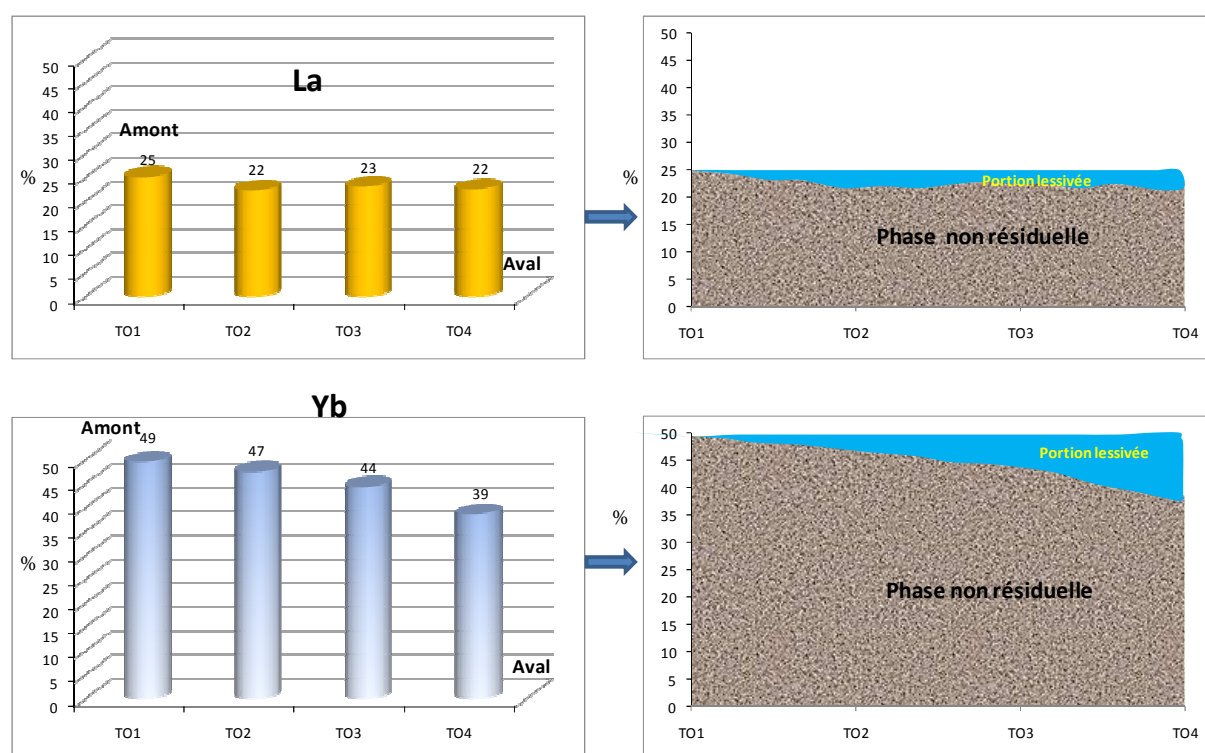


Figure 70 : Evolution des proportions labiles (en % du total) de Yb et La de l'amont vers l'aval du Touch

VI. Conclusion

L'extraction séquentielle s'est révélée être une technique fondamentale pour évaluer les différents sites d'adsorption des PHE dans les sédiments des cours d'eau gascons. Elle nous a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

- deux groupes de PHE sont à distinguer: ceux possédant une proportion de phase résiduelle supérieure à environ 50% (Cr, Zn, Ni et Cu) et ceux dont la phase non résiduelle est dominante à plus de 60% (As, Cd, Co et Pb).
- l'oxyde de fer est la phase non résiduelle prépondérante dans le contrôle des PHE, à l'exception de Cd qui est contrôlé à environ 50% par les phases carbonatées.
- les deux premières phases de l'extraction séquentielle (soluble à l'eau et échangeable) sont toujours insignifiantes dans le contrôle des PHE des sédiments de la Gascogne
- l'arsenic malgré sa très forte proportion en phase non résiduelle (environ 90%) est relativement moins mobile que des éléments tels que Cd, Co et Pb aux proportions non résiduelles moins importantes. Ceci s'explique par le fait que l'arsenic, contrairement à Cd, Pb et Co, n'est quasiment pas associé aux phases carbonatées (plus lessivables) et surtout par sa très forte liaison avec les oxydes de fer (en particulier avec le fer cristallin), avec lesquels il forme généralement des complexes de sphères internes.
- les apports anthropiques de PHE dans la région (pratiques agricoles et retombées atmosphériques notamment issues des émissions industrielles) sont préférentiellement adsorbés sur les phases carbonatées, confirmant ainsi le caractère mobile et potentiellement toxique des PHE d'origine anthropique. En revanche les PHE d'origine lithogénique (associés aux réseaux cristallins des minéraux) ne sont pas disponibles pour les milieux et ne présentent donc aucun risque de contamination. Toutefois, il faut relativiser ces observations, car la relation positive entre la proportion de PHE considérée comme anthropique et celle de phase carbonatée, peut aussi traduire un enrichissement naturel des PHE suite aux phénomènes de précipitation secondaire des carbonates (au niveau des sols et/ou des sédiments) qui peuvent piéger de façon plus ou moins significative certains éléments traces (Dubois et al., 2002 ; Perrin et al., 2008).
- on retiendra globalement que les éléments les plus stables, par rapport aux conditions régnantes dans les systèmes aquatiques de la Gascogne, sont Cr, Zn et As, et les plus mobiles sont Cd, Co et Pb. La mobilité de ces derniers est particulièrement sensible

aux conditions physico-chimiques du milieu. Leur présence en solution augmente avec les concentrations en chlorures et en matière organique dissoute, alors qu'elle diminue avec l'augmentation du pH et de l'alcalinité (en particulier pour Cd et Pb du fait de leur relative abondance dans les phases carbonatées).

- la spéciation des terres rares a permis de montrer que les LREE sont en plus grande proportion dans la phase résiduelle que les MREE et HREE. Les phases prépondérantes, dans la fraction non résiduelle pour le contrôle des REE, sont les carbonates, les oxydes de fer et les fractions oxydables. Parmi ces phases, les terres rares les plus lourdes ont une attirance préférentielle pour les oxydes de fer, alors que les moyennes sont plutôt abondantes dans les phases carbonatées et à un degré moindre dans les phases oxydables.
- on observe, entre les différentes phases extractibles et résiduelles des terres rares, un fractionnement caractérisé, dans la phase résiduelle des sédiments des cours d'eau de la Gascogne, par un enrichissement des LREE par rapport aux HREE, et dans les phases non résiduelle, par un appauvrissement des HREE par rapport aux LREE. Ces dernières sont donc logiquement plus stables et présentent ainsi un lessivage de l'amont vers l'aval des cours d'eau (cas du Touch) environ 3 fois moins importante que celui des terres rares lourdes. Ceci confirme l'hypothèse émise au chapitre III (lessivage relativement important des HREE par rapport aux LREE au cours de la pédogenèse) pour expliquer en partie l'appauvrissement des HREE par rapport aux LREE (l'autre partie étant d'origine lithogénique).
- l'anomalie positive en europium observée dans les échantillons totaux (chapitre III) est associée à la fois à une phase non résiduelle (phase carbonatée) et résiduelle.
- les fractions non résiduelles des échantillons présentent une anomalie positive en cérium et en gadolinium (contrairement à la moyenne des échantillons totaux). Ces anomalies proviennent de l'accumulation du cérium dans les oxydes de fer et du gadolinium dans les matières organiques. Le fait que chacune de ces deux fractions ne représente que moins de 25% de la teneur totale, explique la non perception de ces anomalies dans l'échantillon total qui est dominé à plus de 60% par les phases résiduelles et les phases carbonatées qui présentent une anomalie positive en europium.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet IMAQUE destiné à évaluer les impacts des activités anthropiques sur la qualité des eaux, des sols, des sédiments et des milieux aquatiques du grand Bassin Adour Garonne. Cinq objectifs principaux étaient assignés à ce travail, orienté sur la dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants de la Gascogne (Sud-Ouest de la France) :

- Etablir une première base de données des concentrations en éléments traces (PHE) dans les eaux et les sédiments de fond des cours d'eau des bassins versants de la Gascogne.
- Identifier les paramètres de contrôle de ces concentrations.
- Estimer l'intensité de la contamination (si contamination il y a) et quantifier la part anthropique dans les concentrations mesurées.
- Déterminer les origines de ces éventuelles pollutions.
- Evaluer la mobilité et la disponibilité potentielles de ces éléments traces, et si possible les paramètres qui les contrôlent.

Pour répondre à ces objectifs, plusieurs échantillons d'eau, de sédiments et de la roche mère ont été prélevés durant différentes saisons. Outre les PHE, certains composés des sédiments (terres rares, éléments majeurs et carbone organique particulaire) et de la phase dissoute (pH, ions majeurs, carbone organique dissous) ont été étudiés pour d'une part, évaluer la provenance des sédiments de fond (notamment grâce aux terres rares) et d'autre part, déterminer les minéraux et composés organiques, ainsi que les paramètres physico-chimiques qui contrôlent leur distribution.

Ce travail a permis de dégager les principaux résultats suivants :

1. Composition chimique des cours d'eau drainant la Gascogne

Les cours d'eau de la Gascogne sont caractérisés par un pH alcalin tamponné (pH 7,5-pH 8,10). Les valeurs de ces pH, sont liées à la nature lithologique de la région (roche plus ou moins carbonatée), plutôt qu'à une quelconque action anthropique.

Les ions dominants dans ces eaux de surface sont HCO_3^- et Ca^{2+} , ce qui témoigne des eaux à pouvoir tampon important. Ces éléments représentent environ 70% du total des sels dissous (TDS) et ont des concentrations évoluant de 0,61 à 6,55 meq.l⁻¹ et de 0,74 à 6,25 meq.l⁻¹, respectivement. Ces deux ions observent des évolutions identiques à l'échelle de la région, et leurs teneurs sont largement dominées par les apports lithogéniques. Toutefois, dans les zones

fortement cultivées, l'importance de ces apports naturels sont modifiés par l'action des fertilisants azotés.

Dans ces cours d'eau, les chlorures ($0,17$ à $5,23 \text{ meq.l}^{-1}$) et le sodium ($0,14$ à $3,24 \text{ meq.l}^{-1}$) sont également fortement corrélés. L'impact des rejets urbains sur leurs concentrations est très significatif aux abords des zones urbaines. Les activités agricoles semblent également affecter les teneurs de ces deux ions (notamment Cl^-) dans les cours d'eau de la région.

Quant au carbone organique dissous, les concentrations ($1,04 \text{ mg.l}^{-1}$ à $7,96 \text{ mg.l}^{-1}$) mesurées témoignent également d'un impact des activités urbaines sur certains cours d'eau. En revanche, contrairement à Cl et Na, l'action des activités agricoles sur ces teneurs ne paraît pas significative.

Les concentrations en PHE (Potential Harmful Element) de la phase dissoute des cours d'eau gascons évoluent en moyenne de $0,01 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (Cd) à $4,46 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (Zn). De façon générale, ces valeurs sont inférieures à celles des eaux de rivières des zones non anthropisées à l'échelle mondiale. La distribution de ces PHE, dans les écosystèmes aquatiques gascons, est notamment contrôlée par les chlorures et le carbone organique dissous, surtout dans les zones où la contribution anthropique en chlorures et en matière organique est très significative. Dans les zones moins anthropisées, la présence de ces PHE dans la colonne d'eau diminue lorsque le pH et l'alcalinité augmentent conformément aux processus géochimiques naturels. Ces observations traduisent l'action prépondérante des activités anthropiques sur la mobilité et la disponibilité biologique des PHE dans les cours d'eau de la Gascogne.

La signature géochimique des sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne évolue très largement d'un pôle non carbonaté ($\text{Ca}+\text{Mg}<10\%$) à un pôle carbonaté ($\text{Ca}+\text{Mg}>50\%$). Cette disparité chimique et minéralogique des sédiments reflète l'hétérogénéité de la lithologie régionale. Ces observations ont été confortées par le profil de distribution des REE dans les sédiments gascons. Effectivement, nos résultats ont montré une similitude entre la distribution des REE dans les sédiments et celle des horizons de surface des sols de la région (Bur, 2008). Ces REE, dont les teneurs dans les sédiments évoluent de $0,18 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ (Lu) à $55,58 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ (Ce), sont très fortement associées et présentent de très faibles variabilités spatiales et saisonnières, ce qui en fait des outils robustes de traçage des processus géochimiques et des origines de matériau. En dépit de cette relative association, ces éléments, dans les sédiments gascons, sont marqués par un fractionnement, avec un appauvrissement des terres rares lourdes (HREE) par rapport aux terres rares légères (LREE). On observe également une anomalie positive en Eu. Ce fractionnement des terres rares, ainsi que l'anomalie en Eu, sont hérités en partie de la

roche mère locale (molasse). Toutefois, ces caractéristiques originelles de ce groupe d'éléments traces dans les sédiments étudiés ont été accentuées au cours de la pédogenèse, par les phénomènes de lessivage et de lixiviation qui ont plus affecté les HREE que les LREE. Ces dernières présentent une bien meilleure association avec les minéraux résiduels. Les horizons de surface des sols, plus ou moins décarbonatés, ont par la suite subi une érosion physique qui a occasionné le transport et la formation des sédiments de fond. L'action des paramètres physico-chimiques ainsi que celle des activités anthropiques sur ce fractionnement géogénique et pédogénique des REE dans les sédiments gascons, n'est pas assez significative pour être perceptible. Ces résultats, sur les REE, mettent en évidence la représentativité des sédiments des cours d'eau par rapport à l'état environnemental des horizons de surface des sols, par qui transitent ou sont accumulés bon nombre de contaminants. Ces résultats donnent par la même du crédit au choix des sédiments de fond pour évaluer l'état environnemental à une échelle régionale comme celle de la Gascogne.

Les mesures réalisées sur la fraction fine ($<63\mu\text{m}$) de ces sédiments de fond des cours d'eau gascons, indiquent en moyenne, pour les PHE, des concentrations comprises entre $0.11\mu\text{g.g}^{-1}$ (Cd) et $84.98\mu\text{g.g}^{-1}$ (Zn). L'ordre d'abondance des PHE dans les sédiments de la Gascogne s'établit comme suit: $\text{Zn}>\text{Cr}>\text{Ni}>\text{Pb}>\text{Cu}>\text{As}>\text{Co}>\text{Cd}$. A l'exception de Cd, qui présente une variabilité spatiale relativement importante, les concentrations de la plupart des PHE évoluent très peu d'une station à une autre. Les variations saisonnières sont également peu significatives sur les concentrations des PHE. Toutefois, on observe des valeurs légèrement plus élevées en été, probablement du fait de l'état hydrologique des cours d'eau durant cette période de l'année où les processus de lessivage ou de résuspension des particules les plus fines sont moins importants. Les concentrations mesurées dans les sédiments sont proches de celle de la roche mère locale (molasse), alors qu'elles se distinguent très nettement (notamment As, Cd et Pb) de celles de la croûte terrestre. Parmi les PHE, seul Cd est associé aux ions (Ca^{2+}) issus de l'altération des carbonates et à un degré moindre à la matière organique. Les autres PHE sont fortement liés à l'aluminium et au fer, ce qui témoigne d'une association potentielle avec les aluminosilicates, ainsi qu'aux oxy-hydroxydes de Fe.

2. Contamination des eaux de surface de la Gascogne

L'état de pollution d'un environnement, s'évalue généralement par l'ampleur des apports anthropiques comparés à ceux issus des processus naturels. Cette comparaison est couramment effectuée en déterminant un facteur d'enrichissement. Deux choix primordiaux

sont incontournables dans le calcul de ce facteur : le matériel de référence et l'élément normalisant.

Dans le cas de la Gascogne, la molasse (comme matériau de référence) et le Cs (comme élément normalisant) ont été retenus pour le calcul du facteur d'enrichissement des PHE dans les sédiments gascons. Le choix de la molasse s'explique par le fait qu'elle présente une composition chimique comparable à celle des sédiments de fond des cours d'eau de la Gascogne contrairement à la croûte continentale (UCC), notamment pour As. Après couplage des approches statistique et isotopique, le césium s'est révélé avoir les meilleurs atouts pour la normalisation géochimique des sédiments de la Gascogne. Il présente dans la roche mère régionale (molasse) de très bonnes corrélations avec les PHE étudiés, et en plus il réside en très forte proportion dans la phase résiduelle des minéraux (environ 98%), ce qui traduit un très fort caractère conservatif et donc une faible sensibilité aux processus physico-chimiques. De plus, Cs présente l'avantage d'être très peu utilisé dans les intrants agricoles. Il est, par conséquent, peu influencé par les activités anthropiques de cette région où les activités agricoles prédominent largement.

Les valeurs des facteurs d'enrichissement (EF), dans les sédiments de la Gascogne, n'excèdent pas 5, quel que soit le PHE considéré. Les éléments les plus enrichis sont Co, Pb et Cd ($EF > 2,5$). La contribution anthropique dans les concentrations totales mesurées ne dépasse pas 35%. Avec environ 2% de part anthropique, Cr et As, dans les sédiments gascons, sont presque entièrement d'origine lithologique. Les trois éléments (Pb, Co et Cd) les plus enrichis ont des parts anthropiques respectives de 22, 24 et 32%. Le cadmium est plus enrichi à l'aval des bassins de la Save, du Touch et de l'Ariège, alors que les autres PHE présentent un enrichissement en amont des bassins versants du Gers, de la Baïse et de la Save. Ces résultats montrent que la Gascogne, en dépit d'une activité agricole intense (plus de 70% de la surface totale), présente un environnement aquatique modérément contaminé.

3. Origines de l'enrichissement en PHE des sédiments gascons

La distribution de l'enrichissement en PHE des sédiments des cours d'eau de la Gascogne montre une relation avec l'occupation des sols de la région. Les plus fortes contaminations en Cd se rencontrent dans les zones fortement cultivées, alors que celles des autres PHE ne sont visibles que dans la partie Sud-ouest de la région, où la couverture forestière est plus importante. Les études isotopique (isotopie du plomb) et statistique (analyse en composante principale) révèlent que l'enrichissement en Co, >Pb, >Cu, >Ni, >Zn, >As et Cr est lié aux

retombées atmosphériques issus d'un mélange de pollution diffuse des émissions industrielles et de la combustion des essences anciennes. Toutefois ces dépôts sont plus importants dans le Sud-ouest de la région marquée par une couverture forestière significative, une pluviométrie plus importante et des altitudes plus élevées. Aussi, la présence dans le Sud-Ouest de la région, des industries telles que ARKEMA (depuis 1917), Pechiney (depuis 1937) dans la commune de Lannemezan, COGNIS France à Boussens, et Ciment Lafarge à Martres-Tolosane (non loin de Boussens), citées par le Ministère de l'Ecologie du Gouvernement Français comme étant des sources potentielles d'émission des PHE dans l'atmosphère, concourent probablement à l'enrichissement des PHE dans les sédiments de fond des cours d'eau de cette partie de la Gascogne.

La deuxième source d'enrichissement en PHE des sédiments gascons est essentiellement agricole. Elle affecte uniquement les concentrations en Cd et semble être issue des apports de fertilisants, certainement ceux contenant des phosphates (qui sont particulièrement reconnu pour leur association avec le cadmium) à cause de la forte association de Cd avec P dans les échantillons des sédiments analysés. Toutefois, il faut relativiser cette conclusion car l'association entre Cd et P peut être la résultante de processus naturels. En effet certains minéraux phosphatés présentent une grande affinité pour le cadmium (Matusik et al., 2007). Aussi, la relation entre Cd et Ca observé dans nos échantillons, peut traduire aussi une origine naturelle (altération des roches carbonatées sous-jacentes et processus physico-chimiques) de la teneur en cadmium dans les sédiments gascons. En effet, il peut y avoir dans les sols et les sédiments, de certains environnements carbonatés, un enrichissement naturel des PHE suite aux phénomènes de précipitation secondaires de carbonate (Perrin, 2008) qui peuvent piéger aussi bien des PHE anthropiques que naturels.

En perspective, pour trancher sur la provenance réelle de l'enrichissement en Cd dans les sédiments gascons, une étude de l'isotopie du cadmium sur les échantillons les plus enrichis pourrait permettre (si technique possible) d'apporter une contrainte.

4. Mobilité et disponibilité des PHE dans les cours d'eau gascon

La mobilité et la disponibilité biologique d'un polluant sont liées à sa proportion de fraction non résiduelle. Plus un élément a une forte proportion de fraction non résiduelle, plus sa capacité de mobilité et de disponibilité pour le milieu et les organismes vivants est grande, et inversement si la fraction résiduelle est dominante. Toutefois, dans la fraction non résiduelle, certaines phases sont relativement plus stables que d'autres. C'est la raison pour laquelle,

outre la fraction non résiduelle totale, il faut également prendre en compte la part de chaque fraction non résiduelle pour évaluer la mobilité et la disponibilité potentielle des polluants dans un environnement.

Dans les cours d'eau de la Gascogne, on peut distinguer deux groupes de PHE, vis-à-vis de leur association avec les différentes phases sédimentaires. Il y a ceux qui sont associés à plus de 50% environ avec la phase résiduelle (Cr, Zn, Ni et Cu) et ceux dont les fractions non résiduelles sont dominantes à plus de 60% (As, Cd, Co et Pb). Dans les phases non résiduelles, les PHE présentent une association plus significative avec les oxydes de fer, à l'exception de Cd qui est contrôlé à environ 50% par les phases carbonatées. Les deux premières phases de l'extraction séquentielle (soluble à l'eau et échangeable) sont toujours insignifiantes dans le contrôle des PHE des sédiments de la Gascogne. L'arsenic malgré sa très forte proportion en phase non résiduelle (environ 90%) est relativement moins mobile que certains éléments comme Cd, Co et Pb qui ont des proportions non résiduelles moins importantes. Ceci s'explique par le fait que l'arsenic, contrairement à Cd, Pb et Co, n'est quasiment pas associé aux phases carbonatées (plus lessivables) et surtout par sa très forte liaison avec les oxydes de fer (en particulier avec les oxydes de fer cristallisés), avec lesquels il forme généralement des complexes de sphères internes.

A la vue de ces résultats, on peut supposer que les PHE les plus stables, par rapport aux conditions physico-chimiques régnantes dans les milieux aquatiques de la Gascogne sont Cr, Zn et As, et les plus mobiles sont Cd, Co et Pb. La disponibilité de ces derniers est particulièrement sensible aux conditions physico-chimiques du milieu. Leur présence en solution augmente avec les concentrations en ligands inorganiques comme les chlorures et en ligands organiques (COD), alors qu'elle diminue avec l'augmentation du pH et de l'alcalinité (en particulier pour Cd et Pb du fait de leur relative abondance dans les phases carbonatées).

Ces résultats ont permis d'évaluer la mobilité et la disponibilité des PHE, mais ne permet pas de connaître l'impact réel de chacun de ces PHE sur la faune et la flore des cours d'eau de la Gascogne. Pour compléter cette étude, il serait souhaitable, *en perspective*, de mener ultérieurement des études écotoxicologiques approfondies pour évaluer l'action de ces polluants sur les écosystèmes aquatiques de cette région de France.

Références Bibliographiques

- Allen, A.G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M., Greenwood, J.C., 2001.** Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 35, 4581-4591.
- Allen, P.A., 1997.** *Earth Surface Processes*. Blackwell Sciences, 404 p
- Alloway, B.J., 1990.** The origins of heavy metal in soils, in: Alloway, B.J. (ed), *Heavy metals in soils*. Blackie, Glasgow, pp. 29-39.
- Alloway, B.J., 1995.** *Heavy metals in soils*. Second Edition. Ed. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 368 p.
- Apte, A.D., Verma, S., Tare, V., Bose, P., 2005.** Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment. *Journal of Hazardous Materials* 121, 215-222.
- Aries, S., Motelica-Heino, M., Freydier, R., Grezes, T., Polvé, M., 2001.** Direct determination of lead isotope ratios by laser ablation-inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry in lake sediment samples. *Geostandards Newsletter* 25, n° 2-3, 387-398.
- Arocena, J.M., Rutherford, P.M., Dudas, M.J., 1995.** Heterogeneous of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product. *Science of the Total Environment* 162, 149-160.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001.** REE fractionation during granite weathering and removal by water and suspended loads : Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 387-406;
- Aubert, D., Probst, A., Stille, P., 2004.** Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vogés Mountains, France). *Applied Geochemistry* 19, 899-916.
- Aubert, G., Quillemin, C., Pierrot, R., 1978.** *Précis de minéralogie*. BRGM, Paris, 335 p.
- Avril, C., 1992.** Les apports en Cd aux terres par les intrants agricoles et leur gestion. *Agrosol*, Québec, Vol.5, n°2. 39-45.
- Baize, D., 1997.** Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols (France). *Références et stratégies d'interprétation*. INRA Editions, Paris, 408 p.
- Baque, B., 2006.** Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates. Thèse de doctorat, Toulouse III, 476 p.
- Barlier, J.F., 1977.** Les sols formés sur molasse dans la région toulousaine. Etude des phénomènes de lessivage et de remaniement. Thèse 3^e cycle, Université Paul Sabatier Toulouse, 107 p.
- Barnhart, J., 1997.** Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26, 83-87;
- Baruah, N.K., Kotoky, P., Bhattacharyya, K.G., Borah, G.C., 1996.** Metal speciation in Jhanji River sediments. *Science of the Total Environment* 193, 1-12.

- Bell, R., Teramura, A.H., 1991.** Soil metal effects on the germination and survival of *Quercus-Alba* L and *Q-prinus* L. *Environmental and Experimental Botany* 31, 145-152;
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P., 1999.** A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologica* 410, 331-341.
- Blanc, G., Schäfer, J., Audry, A., Bossy, C., Lavaux, G., Lissalde, J.P., 2006.** Cadmium in the Lot and Garonne rivers: sources and transport. *Hydroécol. Appl.* 15, 19-41.
- Bliefert, C., Perraud, R., 2001.** *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets.* De Boeck, Bruxelles, 477 p.
- Blumthaler, M., Ambach, W., 1994.** Change in solar radiation fluxes after the Pinatubo eruption. *Tellus Series B-Chemical and physical Meteorology*, 46B, 76-78.
- Borrego, J., Lopez-Gonzalez, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2004.** Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin* 49, 1045-1053.
- Bostick, B.C., Hansel, C.M., La Force, M.J., Fendorf, S., 2001.** Fluctuations in zinc speciation within a contaminated wetland. *Environmental Science & Technology* 35, 3823-3829.
- Bounias, M., 1999.** *Traité de toxicologie générale* : Springer.
- Boutron, C., 1988.** Lead in the atmosphere. *Recherche* 19, 446-455.
- Bowen, H.J.M., 1979.** *Environmental chemistry of the elements.* Academic Press, London.
- Brahic, A., Hoffert, M., Schaaf, A., Tardy, M., 1999.** *Sciences de la terre et de l'univers.* Vuibert, Paris, 634 p.
- BRGM, Bureau de Recherches Géologiques et Minières (1985).** Carte des gîtes minéraux de la France à 1/500000^e, feuille de TOULOUSE. Service Géologique National.
- Brinkman, R., 1985.** Mineralogy and surface properties of the clay fraction affecting soil behaviour and management. *Soil Physics and Rice*, International Rice Research Institute, Laguna, Philippines pp. 161-182.
- Brookins, D.G., 1989.** Aqueous geochemistry of rare earth elements. *Reviews in mineralogy, Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements* 21, 201-223.
- Brown, G.E., Foster, A.L., Ostergren, J.D., 1999.** Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3388-3395.
- Brunel, C., 2005.** Dynamique des éléments traces métalliques (Pb, Zn, Cd) sur un petit bassin versant amont contaminé par des déchets miniers - cas du bassin versant amont du Lez (Ariège, Pyrénées). Thèse de doctorat, Université de Toulouse 3, 267 p.
- Brunet, R.C., 1965.** Les campagnes Toulousaines. Etude géomorphologique. Toulouse: Publications de la Faculté de Lettres e Sciences Humaines de Toulouse, 729 p.
- Brunner, D., Staehelin, J., Rogers, H.L., Kohler, M.O., Pyle, J.A., Hauglustaine, D., Jourdain, L., Berntsen, T.K., Gauss, M., Isaksen, I.S.A, Meijer, E., Van Velthoven, P., Pitari, G., Mancini, E., Grewe, V., Sausen, R., 2003.** An evaluation of the performance of chemistry

- transport models by comparison with research aircraft observations. Part 1: Concepts and overall model performance. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1609-1631.
- Bur, T., 2008.** Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Midi Pyrénées. Implications en termes de limites et de charges critiques. Thèse Université de Toulouse.
- Bur, T., Probst, A., N'guessan, Y.M., Probst, J.L., Submitted.** Distribution and origin of Pb in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW, France).
- Burzynski, M., Buczek, J., 1989.** Interaction between cadmium and molybdenum affecting the chlorophyll content and accumulation of some heavy metals in the second leaf of *Cucumis sativus* L. *Acta Physiologiae Plantarum* 11, 137-145.
- Caccia, V.G., Millero, F.J., Palanques, A., 2003.** The distribution of trace metals in Florida Bay sediments. *Marine Pollution Bulletin* 46, 1420-1433.
- Calmano, W., Hong, J., Förstner, U., 1993.** Binding and mobilization of heavy-metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology* 28, 223-235.
- Calmano, W., Mangold, S., Welter, E., 2001.** An XAFS investigation of the artefacts caused by sequential extraction analyses of Pb-contaminated soils. *Fresenius J. Anal. Chem.* 371, 823-830.
- Campy, M., Macaire, J.J., 2003.** Géologie de la surface : érosion, transfert et stockage dans les milieux continentaux. Dunod, 2^{ème} édition, Paris, 440 p.
- Cao, X., Chen, Y., Wang, X., Deng, X., 2001.** Effects of redox potential and Ph value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* 44, 655-661.
- Cave, M., Reeder, S., 1995.** Reconstruction of in-situ pore-water compositions obtained by aqueous leaching of drill core- an evaluation using multivariate statistical deconvolution. *Analyst* 120, 1341-1351.
- Chang, A.C., Page, A.L., Warneke, J.E., Grgurevic, E., 1984.** Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *Journal of Environmental Quality* 13, 33-38.
- Chang, C.Y., Wang, C.F., Mui, D.T., Chiang, H.L., 2008.** Application of methods (sequential extraction procedures and high-pressure digestion method) to fly ash particles to determine the element constituents: A case study for BCR 176. *Journal of Hazardous Materials*.
- Chiarello, R.P., Sturchio, N.C., Grace, J.D., Geissbuhler, P., Sorensen, L.B., Cheng, L., Xu, S., 1997.** Otavite-calcite solid-solution formation at the calcite-water interface studied in situ by synchrotron X-ray scattering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1467-1474.
- Chiffolleau, J.F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., 1994.** Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* 14, 145-158.
- Coale, K.H., Bruland, K.W., 1990.** Spatial and temporal variability in copper complexation in the North Pacific. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 37, 317-336.

- Collins, C.R., Vala Ragnarsdottir, K., Sherman, D.M., 1999.** Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2989-3002.
- Compton, J.S., White, R.A., Smith, M., 2003.** Rare earth element behavior in soil and salt pan sediment of semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chemical Geology* 201, 239-255.
- Condie, K.C., 1991.** Another look at REEs in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2527-2531.
- Copaux, H.E., Perpérot, H., 1925.** Chimie minérale : description des éléments chimiques et leurs propriétés. Armand Colin, Paris, tome I, 202 p.
- Coppenet, M., 1974.** L'épandage de lisier de porcherie. Ses conséquences agronomiques. *Ann. Agron.* 25, 403-423.
- Coppenet, M., Golven, J., Simon, J.C., Le Corre, L., Le Roy, M., 1993.** Chemical evolution of soils in intensive animal-rearing farms- the example of Finistère. *Agronomie* 13, 77-83.
- Coquery, M., Welbourn, P. M., 1995.** The relationship between metal concentration and organic matter in sediments and metal concentration in the aquatic macrophyte. *Water Research* 29, 2094-2102.
- Coryell, C.G., Chase, J.W., Winchester, J.W., 1963.** A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. *J. Geophys. Res.* 68, 559-566.
- Crouzel, F., Meyer, 1975.** Encroûtements calcaires dans l'Oligocène-miocène du bassin d'Aquitaine. *C.R. bull. Soc. Géol. Fr.*, p. 112-114.
- Crouzel, F., Meyer, R., 1975.** Encroûtements calcaires dans l'Oligo-miocène du Bassin d'Aquitaine. *C.R. bull. Soc. Géol. Fr.*, p. 112-114.
- Culbard, E.B., Thornton, I., Watt, J., Wheatley, M., Moorcroft, S., Thompson, M., 1988:** Metal contamination in British urban dusts and soils. *Journal of Environmental Quality* 17, 226-234.
- Cullers, Barrett, R., Carlson, R., Robinson, B., 1987.** REE and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment : a case study in the Wet Mountains, Colorado, USA, *Chem. Geol.* 63, 275-297.
- Dai, M., Martin, J.M., Cauwet, G., 1995.** The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France). *Marine Chemistry* 51, 159-175.
- Davis, J.A., Fuller, C.C., Cook, A.D., 1987.** A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochimica Cosmochimica Acta* 51, 1477-1490.
- Davis, J.A., Kent, D.B., 1990.** Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Mineral. Soc. Am.* 23, 177-260.
- Davis, J.S., Zobrist, J., 1978.** Interrelationships among chemical parameters in rivers-analyzing effect of natural and anthropogenic sources. *Progress in Water Technology* 10, 65-78.

- De Carlo, E.H., Tomlinson, M.S., Anthony, S.S., 2005.** Trace elements in streambed sediments of small subtropical streams on O'ahu, Hawai'i: Results from the USGS NAWQA program. *Applied Geochemistry* 20, 2157-2188.
- Decroux, J., 1997.** En terre de Gascogne, le bassin versant d'Auradé : Synthèse des résultats obtenus en 13 années d'observations et de mesures . Rapport final. ISMAP, Projet EUREKA EU 479, Groupe travail Sites-Tests, 24p.
- Degrez, M., 2003.** Industrie et environnement. ULB/IGEAT, Bruxelles, 250 p.
- Diks, D.M., Allen, H.E., 1983.** Correlation of copper distribution in a freshwater-sediment system to bioavailability. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 30, 37-43.
- Dollar, N.L., Souch, C.J., Filippelli, G.M., Mastalerz, M., 2001.** Chemical fractionation of metals in Wetland sediments: Indiana Dunes National Lakeshore. *Environmental Science and Technology* 35, 3608-3615.
- Doyle, M.O., Otte, M.L., 1997.** Organism-induced accumulation of iron, zinc and arsenic in Wetland soils. *Environmental Pollution* 96, 1-11.
- Dubois, J.P., Benitez, N., Liebig, T., Baudraz, M., Okopnik, F., 2002.** Le cadmium dans les sols du haut Jura suisse. In : Les éléments traces métalliques dans les sols : approche fonctionnelles et spatiales. INRA, Paris 2002.
- Ducaroir, J., Lamy, I., 1995.** Evidence of trace metal association with soil organic matter using particles size fractionation after physical dispersion treatment. *The Analyst* 120, 741-745.
- Duchaufour, P., 1983.** Pédologie : I. Pédogénèse et classification. Masson, Paris, 477 p.
- Dupré, Schiano, P., Polvé, M., Joron, J.L., 1994.** Variability : a new parameter which emphasizes the limits of extended rare earth diagrams. *Bull. Soc. Géol. France* 165, 3-13;
- Eary, L.E., Rai, D., 1987.** Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese-dioxide. *Environmental Science and Technology* 21, 187-1193.
- Einax, J.W., Soldt, U., 1999.** Geostatistical and multivariate statistical methods for the assessment of polluted soils—merits and limitations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 46, 79–9.
- Einsele, G., 1992.** Sedimentary bassins. Evolution, Facies, and Sediment Budget. Springer-Verlag, 628 p.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M., Petit, D., 1986.** Stable lead isotoperations in major French rivers and estuaries. *Science of the Total Environment* 54, 61–76.
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.L., Casiot, C., Tusseau-Vuillemin, M.H., 2005.** Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Science of the Total Environment* 367, 278–287.

- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990.** The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 971-991.
- Enjalbert, H., 1960.** *Les pays aquitains*. Le modelé et les sols. Tome premier. Bordeaux: Imprimerie BIERE, 618p.
- Evans, C.H., 1990.** *Biochemistry of the Lanthanides*. Plenum Press, New York.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L., 2001.** Multivariial statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114, 313-324.
- Ferrier, F., 1998.** *Chimie des précipitations et des aérosols de la ville de Toulouse*. Diplôme d'Etude Supérieure Universitaire, Université Paul Sabatier Toulouse III, 84 p.
- Fjällborg, B., Dave, G., 2003.** Toxicity of copper in sewage sludge. *Environment International* 28, 761-769.
- Förstner, U., 2004.** Traceability of sediment analysis. *Trends in Analytical Chemistry* 23, 217-236.
- Förstner, U., Aslf, W., Calmano, W., Kersten, M., Salomons, W., 1986.** Mobility of heavy metals in degraded harbour sediments. In *Sediments and Water interactions*, Sly-Peter-Ged., Springer-Verlag New York, United States, pp 371-380.
- Förstner, U., Müller, G., 2001.** Heavy metal accumulation in River Sediments : A response to environmental pollution. *Geoforum* 14, 53-61.
- Frost, R.R., Griffin, R.A., 1977.** Effect of Ph on adsorption of arsenic and selenium from Landfill Leachate by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* 41, 53-57.
- Gao, S., Tanji, K.K., Ryu, J., 2005.** Chemical behavior of selenium and arsenic in a saline agricultural drainage disposal pond facility. In: *Oral Presentation Abstract International Salinity Forum*, Riverside, CA, 25-27, pp. 185-188.
- Gaujou, D., 1995.** *La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire*. Lavoisier, Paris, 2^{ème} ed., 220 p.
- Gerzaberk, M., Ullah, S., 1990.** Influence of humic and fluvic acids on cadmium and nickel toxicity to *Zea mays* (L.). *Bodenkultur* 41, 115-124.
- Gibbs, R.J., 1977.** Transport phases of transitions metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geological Society of America Bulletin* 88, 829-843.
- Gisclard, F., 1984.** *Pollutions du bras inférieur de la Garonne à Toulouse: Impact général et cas d'un rejet acide*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 235p.
- Godbold, D., Litzinger, M., Griese, C., 1991.** Cadmium toxicity in clones of *Populus tremula*. *Water, Air, Soil Pollution* 57/58, 209-215.
- Godin, P., 1983.** Les sources de pollution des sols : essai de quantification des reprises dus aux éléments traces. *Sci. Sol*, n°2. 73-87.

- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001.** Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 204-216.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988.** Rare earth elements in river waters, *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 35-47.
- Gomez, A., Desenfans, C., 1989.** Détermination des phases fixatrices de différents métaux dans deux types de sol en fonction de la nature organique ou minérale de la pollution. En : *Qualité et conservation des sols : devenir des polluants dans les sols* 34, 91-118.
- Gómez, V., Callao, M.P., 2006.** Chromium determination and speciation since 2000. *Trends in Analytical Chemistry* 25, 1006-1015.
- Gorham, E., Martin, F.B., Litzau, J.T., 1984.** Acid rain: Ionic correlations in the eastern United States, 1980-1981. *Science* 225, 407-409.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L., et al., 1984.** The North American Shale Composite : Its compilation, major and trace elements characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2469-2482.
- Guilmet, M., 1988.** Impact des rejets urbains et industriels de la région Toulouse sud sur l'écosystème de la Saudrune. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, 248 p.
- Gulson, B.L., 1986.** Lead isotopes in mineral exploration. Elsevier Amsterdam, pp. 245.
- Guo, T.Z., DeLaune, R.D., Patrick, J.W.H., 1997.** The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of Arsenic, Cadmium, Chromium, and Zinc in estuarine sediment. *Environ. Int.* 23(3), 305-16.
- Gupta, S.K., Chen, K.Y., 1975.** Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of near shore sediments. *Environmental Letters* 10, 129, 158.
- Haley, P.J., 1991.** Pulmonary toxicity of stable and radioactive lanthanide. *Health Phys.* 61, 809-820.
- Hall, G.E.M., Vaive, J.E., McConnell, J.W., 1995.** Development and application of a sensitive and rapid analytical method to determine the rare earth elements in surface waters. *Chem. Geol.* 120, 91-109.
- Hansen, J., Lacis, A., Ruedy, R., Sato, M., 1992.** Potentiel climate impact of Mount Pinatubo eruption. *Geophysical Research Letters* 19, 215-218.
- Hashisho, Z., El-Fadel, M., 2004.** Impacts of traffic-induced lead emissions on air, soil and blood lead levels in Beirut. *Environmental Monitoring and Assessment* 93, 185-202.
- Haubert, M., 1975.** Bilan hydrochimique d'un bassin versant de moyenne montagne: la Dranse de Bellevaux, Haute-Savoie. Thèse 3è cycle, Centre Rech. Géodyn. Thonon-les Bains, 331p.
- Hayes, K.F., Leckie, J.O., 1978.** Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface. In: Davis, J.A., Hayes, K.F. (Eds.), *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. American Chemical Society Symposium Series 323, 114-141.

- Hem, J.D., 1970.** Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geol. Surv. Water Supply Paper 1473, 363 p.
- Hernandez, L., 2003.** Dynamique des éléments traces métalliques dans les sols de différents écosystèmes forestiers Français : origine, distribution physique et chimique et facteurs de contrôle. Thèse de doctorat, Toulouse III; p. 266.
- Hinkley, T.K., Lamothe, P.J., Wilson, S.A., Finnegan, D.L., Gerlach, T.M., 1999.** Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes.
- Hinkley, T.K., Le Cloarec, M.F., Lambert, G., 1994.** Fractionation of families of major, minor, and trace metals across the melt-vapor interface in volcanic exhalations.
- Hirano, S., Suzuki, K.T., 1996.** Exposure, metabolism and toxicity of rare earths and related compounds. Environ. Health Perspect. 104, 85-95.
- Hissler, C., 2003.** Dynamique et bilan des flux de mercure dissous et particulaire dans un hydrosystème anthropisé. Cas du bassin versant de la Thur (Sud du Massif Vosgien). Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 188 p.
- Hlavay, J., Polyak, K., 1998.** Chemical speciation of elements in sediments samples collected at lake Balaton. Microchemical Journal 58, 281-290.
- Hoenig, M., 2001.** Preparation steps in environmental trace element analysis- facts and traps. Talanta 54, 1021-1038.
- Holser, W.T., 1997.** Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 132, 309-323.
- Huang, X.D., Olmez, I., Aras, N.K., Gordon, G.E., 1994.** Emissions of trace elements from motor vehicles- Potential marker elements and source composition profile. Atmospheric environment 28, 1385-1391.
- Izquierdo, C., Usero, J., Gracia, I., 1997.** Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. Marine Pollution Bulletin 34, 123-128.
- Jacobs, L., Emerson, S., 1982.** Trace metal solubility in an anoxic fjord. Earth and Planetary Science Letters 60, 237-252.
- James R. O., Healy T. W., 1972.** Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface I. Co(II) adsorption on SiO₂ and TiO₂ as model systems. J. Colloid Interface Sci. 40, 42-52.
- Jones, B., Bolam, T., 2007.** Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. Marine Pollution Bulletin 54, 1127-1138.
- Jones, B., Turki, A., 1997.** Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees estuary, North-east England. Marine Pollution Bulletin 34, 768-779.
- Juillot, F., 1998.** Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb. Thèse Université de Paris 7-Denis Diderot, 228p.

- Juste, C., 1994.** Matières organiques et comportement des éléments traces dans le sol. Actes 4^e journées de l'analyse de la terre (GEMAS) : matières organiques et agricultures. 115-123.
- Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Lineres, M., Mocquot, B., Feix, I., Wiart, J., 1995.** Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Conception ADEME-INRA, 209 p.
- Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Lineres, M., Mocquot, B., Feix, I., Wiart, J., 1995.** Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Convention ADEME-INRA, 209 p.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1991.** Trace elements in soils and plants, CRC Press Boca Raton eds. United States, 365 p.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1992.** Trace elements in soils and plants (2nd edition), CRC Press, London, 413 p.
- Kaiser, H.F., 1961.** A note on Guttman's lower bound for the number of common factors. *Brit. J. Statist. Psychol.*, 14, 41-72.
- Kandel, R., Fouquart, Y., 2001.** Aérosols et évolution du climat. *Encyclopaedia Universalis et Albin Michel*, Paris, p. 29-35.
- Keasler, K.M., Loveland, W.D., 1982.** Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* 61, 68-72.
- Kedzieorek, M.A.M., Bourg, A.C.M., 1996.** Acidification and solubilisation of heavy metals from single and dual-component model solids. *Applied Geochemistry* 11, 299-304.
- Keith, L.H., Telliard, W.A., 1979.** Priority pollutants I-A perspective view. *Environmental Science and Technology* 13, 416-423
- Kelderman, P., Osman, A.A., 2007.** Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Water Research* 41, 4251-4261.
- Kerner, M., Wallmann, K., 1992.** Remobilization events involving Cd and Zn from intertidal flat sediments in the Elbe estuary during the tidal cycle. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 35, 371-393.
- Kertész, V., Bakonyi, G., Farkas, B., 2005.** Water pollution by Cu and Pb can adversely affect mallard embryonic development. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 65, 67-73.
- Kiss, T., Gyori, J., Osipenko, O.N., Maginyan, S.B., 1991.** Copper-induced non-selective permeability changes in intracellularly perfused snail neurons. *Journal of Applied Toxicology* 11, 349-354
- Koeppenkastrup, D., De Carlo E.H., Roth, M., et al., 1991.** A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 152, 337-3346.
- Kokkinaki, A., Tzoraki, O.A., Tyrovolas, K., Nikolaidis, N.P., 2007.** Mobility of copper in greenhouse soils. *Journal of Hazardous Materials* 149, 557-561.

- Koretsky, C.M., Angel Cuellar, A., Haveman, M., Beuving, L., Terri Shattuck, T., Wagne, M., 2008.** Influence of *Spartina* and *Juncus* on saltmarsh sediments. II. Trace element geochemistry. *Chemical Geology* 255, 100-113.
- Korte, N.E., Fernando, Q., 1991.** A review of arsenic(III) in ground water. *Critical Reviews in Environmental Control* 21, 1-39.
- Laing, G.D., Bogaert, N., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., Hendrickx, F., 2002.** Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (*Pirata piraticus*) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. *The Science of the Total Environment* 289, 71-81.
- Lantzy, R.J., Mackenzie, F.T., 1979.** Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 511±525.
- Laveuf, C., Cornu, S., Juillot, F., 2008.** Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *C. R. Geoscience* 340, 523-532.
- Leleyter, L., 1998.** Spéciation chimique des éléments majeurs, traces et terres rares dans les matières en suspension et dans les sédiments de fond des cours d'eau: Application aux fleuves de Pentagonie (Argentine), à la Piracicaba (Bresil), à l'oued Sebou (Maroc) et à l'Il (France). Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg, 297 p.
- Leleyter, L., Probst, J.L., 1999.** A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal of Environment Analytical Chemistry* 73, 109-128.
- Leleyter, L., Probst, J.L., Depretris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R., Samuel, J., 1999.** REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences- Series IIA- Earth and Planetary Science* 329, 45-52.
- Lévêque, C., 1996.** Ecosystèmes aquatiques. Hachette, Paris, 159 p.
- Levy, D.B., Barbarick, K.A., Siemer, E.G., Sommers, L.E., 1992.** Distribution and partitioning of trace-metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. *J Environ Qual* 21, 185-95.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., Hall, G.M., 2000.** Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patters in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Appl. Geochem.* 15, 695-723.
- Li, X., Shen, Z., Wai, O.W.H., Li, Y., 2000.** Chemical portioning of heavy metal contaminants in sediment of the Pearl river estuary. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 12, 17-25.
- Lin, J.G., Chen, S.Y., 1998.** The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International* 23, 345-352.
- Liu, Y.G., Miah, M.R.U., Schmitt, R.A., 1988.** Cerium : A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1361-1371.

- Livingstone, D.A., 1963.** Chemical composition of rivers and lakes. Data of geochemistry : U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440, 1-64.
- Lombard, A., 1972.** Série sédimentaire : genèse évolution. Masson, Paris, 425 p.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995.** Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19, 81-97.
- Long, E.R., Morgan, L.G., 1990.** The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. National Oceanic and Atmospheric Administration Technical Memorandum *NOM OMA52*, National Ocean Service, Rockville, Maryland.
- Ma, L.Q., Rao, G.N., 1997.** Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26, 259-64.
- Manceau, A., Boisset, M.C., Sarret, G., Hazemann, J.L., Mench, M., Cambier, Ph., Prost, R., 1996.** Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. & Technol.* 30, 1540-1552.
- Manceau, A., Charlet, L., Boisset, M.C., Didier, B., Spandini, L., 1992.** Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied clay Science* 7, 201-203.
- Marin, B., 1998.** Répartition et fractionnement géochimique des éléments traces dans les sédiments marins. Application à la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée Nord-Ouest, France). Thèse, Université de Perpignan, pp 393.
- Marot, M., 1998.** Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. BRGM, Paris.
- Martin, C.E., McCulloch, M.T., 1999.** Nd-Sr isotopic and trace element geochemistry of river sediments and soils in a fertilized catchment, New South Wales, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 287-305.
- Martin, J.M. et Meybeck, M., 1979.** Elemental mass-balance of material carried by major world river. *Marine Chemistry* 7, 173-206.
- Martinez, C.E., Motto, H.L., 2000.** Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution* 107, 153-158.
- Martin-Garin, A., Gaudet, J. P., Charlet, L., Vitart, X., 2002.** A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. *Waste Management* 22, 201-207.
- Martin-Garin, A., Gaudet, J. P., Charlet, L., Vitart, X., 2002.** A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. *Waste Management* 22, 201-207. Masson, Paris, 244 p.

- Masuda, A., 1962.** Regularities in variations of relative abundance of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 10, 173-187.
- Masuda, A., Nakamura, N., Tanaka, T., 1973.** Fine structure of mutual normalized rare earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 239-248.
- Matsunaga, T., Karametaxas, G., Gunten, H.R.V., Lichtner, P.C., 1993.** Redox chemistry of iron and manganese minerals in river-recharged aquifers: A model interpretation of a column experiment. *Geochimica Cosmochimica* 57, 1691-1704.
- Matusik, J., Bajda, T., Manecki, M., 2007.** Immobilization of aqueous cadmium by addition of phosphates. *Journal of Hazardous Materials* 152, 332–1339.
- McBride, M.B., 1980.** Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces. *Soil Science Society of America Journal* 44, 26-28.
- McBride, M. B., 1982.** Cu^{2+} adsorption characteristics of aluminium hydroxide and oxyhydroxides. *Clays Clay Miner.* 30, 21–28.
- McBride, M., 1989.** Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Science* 10, 1-56.
- McLaren, S.M., Crawford, D.V., 1973a.** Studies on soil copper : 2. The specific adsorption of copper by soils. *Journal of Soil Science* 24, 443-452.
- McLennan, S.M., 1989.** Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary process. In: *Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements*. Lipin B.R. and McKay G.A. eds., Washington, United States, *Reviews in mineralogy* 21, 168-200.
- Meade, R.H., Yuzyk, T.R., Day, T.J., 1990.** Movement and storage of sediment in rivers of the United States and Canada. *The Geology of North America* 1, 255-280.
- Meybeck, M., Helmer, R., 1989.** The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. (Global Planet. Change Sect)*, 75, 283-309.
- Meybeck, M., 1979.** Major elements contents of river waters and dissolved inputs to the oceans. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique* 21, 215-246.
- Meybeck, M., 1986.** Composition chimique des ruisseaux non pollués français. *Sciences Géologiques*: 73.
- Meybeck, M., 1987.** Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* 287, 401-428.
- Miao, S., Delaune, R.D., Jugsujinda, A., 2006.** Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. *Science of the Total Environment* 371, 334-343.
- Miller, W., Martens, D.C., Zelazny, L.W., 1986.** Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal* 50, 598-601.
- Millot, G., 1970.** *Géologie des argiles*. Editions Masson, Paris, 499 p.

- Minnis, P., Harrison, E.F., Stowe, L.L., Gibson, G.G., Denn, F.M., Doelling, D.R., Smith, W.L., 1993.** Radiative climate forcing by the Mount-Pinatubo eruption. *Science* 259, 1411-1415.
- Molnár, A., Mészáros, E., Borbély-Kiss, P.K., Koltay, E., Horváth, G.S., 1995.** Atmospheric budget of different elements in aerosol particles over Hungary. *Atmospheric Environment* 29, 1821-1828.
- Montiel, A., 1980.** Méthode de détermination des micropolluants organiques et minéraux contenus dans les sédiments. 25^{ème} Congrès de l'Association Française de Limnologie.
- Nahon, D.B., 1991.** Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. John Wiley et Sons Inc., New York, 313 p.
- Nakamura, N., 1974.** Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geoch. Cosmochim. Acta* 38, 757-775.
- Négrel, Ph., Deschamps, P., 1996.** Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central France: Chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments. *Aquat. Geocem.* 2, 1-27.
- Négrel, Ph., 1997.** Multi-element chemistry of Loire estuary sediments: anthropogenic vs natural sources. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 44, 395-410.
- Négrel, Ph., Grobois, C., Kloppmann, W., 2000.** Multi-element chemistry, Rb-Sr and C-O isotopic systematics in labile fraction of suspended matter: the Loire river case (France). *Chem. Geol.* 166, 271-285.
- Nesbitt, H.W., MacRae, N.D., Kronberg, B.I., 1990.** Amazon deep-sea fan muds: Light REE enriched products of extreme chemical weathering, *Earth Planet. Sci. Lett.* 100, 118-123.
- N'guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T., Probst, A., 2009.** Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from?. *Science of the Total Environment* 407, 2939-2952.
- Nriagu, J.O., 1979.** Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279, 409-411.
- Nriagu, J.O., 1989.** A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988.** Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139.
- Orlando, R.C., Fernandes, E.A.N., Szikszay, M., 1994.** Trace elements in a profile of the unsaturated zone of the Sao Paulo Basin. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* 179, 259-266.
- Panda, S.K., Parta, H.K., 1997.** Physiology of chromium toxicity in plants-a review. *Plant Physiol. Biochem.* 24, 10-17.
- Papadopoulos, P., Rowell, D.L., 1988.** The reactions of Cadmium with calcium-carbonate surfaces. *Journal of Soil Science* 39, 23-36.

- Patrick J.W.H., Jugsujinda, A., 1992.** Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese and iron in flooded soil. *Soil Science Society of America Journal* 56, 1071–1073.
- Patrick, J.W.H., DeLaune, R.D., 1977.** Chemical and biological redox systems affecting nutrient availability in coastal wetlands. *Geosci. Man.* 18, 131–137.
- Peltier, E.F., Webb, S.M., Gaillard, J.F., 2003.** Zinc and lead sequestration in an impacted wetland system. *Advances in Environmental Research* 8, 103-112.
- Perrin, A.S., Probst, A., Probst, J.L., 2008.** Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Pickering, W.F., 1983.** Extraction of Copper, Lead, Zinc and Cadmium ions sorbed on calcium-carbonate. *Water Air and Soil Pollution* 20, 299-309.
- Plant, J.A., Klaver, G., Locutura, J., Salminen, R., Vrana, K., Fordyce, F.M., 1997.** The Forum of European Geological Surveys Geochemistry Task Group inventory 1994-1996. *J. Geochem. Explor.* 59, 123-146.
- Polic, P., Pfendt, P., 1992.** Iron and manganese oxides as dominant nickel substances in the Novi Beograd aquifer. *J. Serb. Chem. Soc.* 57, 697-703.
- Price, E.R., Pichler, T., 2005.** Distribution, speciation and bioavailability of arsenic in a shallow-water submarine hydrothermal system, Tutum Bay, Ambitle Island, PNG. *Chemical Geology* 224, 122-135.
- Probst, A., Dambrine, E., Viville, D., Fritz, B., 1990.** Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France). *Journal of Hydrology* 116,101-124.
- Probst, A., Hernandez, L. and Probst, J.L., 2003.** Heavy metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. *J Phys.* IV, 107, 1106.
- Probst, A., Aubert, D., Bouletreau, S., Dalger, D., Dauba, F., Delmas, F., Devault, D., Dubernet, J.F., Durbe, G., Henry, M., Julien, F., Lim, P., Merlina, G., Mohamadou, M., Pinelli, E., Probst, J.L, Sanchez-Perez, J.M., Sauvage, S., Vervier, P., 2006 :** Transport de contaminants dans le continuum Garonne Moyenne en situations hydrologiques contrastées. Journée de restitution des travaux scientifiques du Programme ECOBAG P2. "Circulation de l'eau, des matières et des espèces au sein du Bassin Adour-Garonne- relations amont aval et rôle des discontinuités", Bordeaux, 28/03/06.
- Probst, J.L., 1983.** Hydrologie de la Garonne. Modèle de mélanges-Bilan de l'érosion. Exportation des phosphates et des nitrates. Thèse de doctorat, Toulouse III, 148 p.
- Probst, J.L., Messaitfa, A., Krempp, G., Behra, P., 1999.** Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (Northeastern France): Partitioning into aqueous phases, suspended matter and

- bottom sediments. Environmental Science. Mercury Contaminated Site (ed. By R. Ebinghaus et al.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 502-520.
- Protano, G., Riccobono, F., 2002.** High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area. Environmental Pollution 117, 499-514.
- Qian, J., Wang, Z.J., Shan, X.Q., Tu, Q., Wen, B., Chen, B., 1996.** Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. Environ. Pollu. 91, 309-15.
- Quevauviller, P., 2006.** Métrologie en chimie de l'environnement. Lavoisier, 2^e édition, 277p.
- Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A., 1987.** Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. Inorganic Chemistry 26, 345-349.
- Ramade, F., 1998.** Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau : biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales. Ediscience internationale, Paris, 786 p.
- Ramade, F., 2001.** Pollution. Encyclopaedia Universalis et Albin Michel, Paris, p. 1021
- Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G.C., Carignan, R., 1986.** Potential Artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. Environ. Sci & Technol. 20, 836-840.
- Relic, D., Dordevic, D., Popovic, A., Blagojevic, T., 2005.** Speciations of trace metals in the Danube alluvial sediments within an oil refinery. Environment International 31, 661-669.
- Revel, J.C., 1982.** Formation des sols sur marnes. Etude d'une chronoséquence et d'une toposéquence complexe dans le terrefort Toulousain. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, 250p.
- Ribeyreix-Claret, C., 2001.** Agriculture et environnement en Gascogne gersoise : érosion du sol et pollution diffusé par le phosphore : le cas du bassin versant d'Aurade (Gers). Thèse de doctorat, Toulouse II, 427p.
- Riou, C., Gruau, G., Dia, A.N., Oliivié-Lauquet, G., Molénat., 1998.** Highly contrasted rare earth element patterns shallow groundwaters from very small catchments. Goldschmidt Conference, Toulouse.
- Robert, M., 1996.** Le sol : interface dans l'environnement, ressources pour le développement. Masson, Paris, 244 p.
- Robert, M., Juste, C., 1997.** Stocks et flux d'éléments traces dans les sols du territoire in "Aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage agricole des boues d'épuration urbaines, ADEME Journées techniques des 5 et 6 juin 1997", ADEME éd., 320 p.
- Rodier, J., Bazin, C., Broutin, J.P., 1996.** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduelles, eau de mer. Dunod, 8^e édition.
- Roy, S., Gaillardet, J., Allegre, C. J., 1999.** Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 1277-1292.

- Salomons, W., Förstner, U., 1980.** Trace metal analysis on polluted sediments. I: Assessment of Sources and Intensities. *Environment Technology Letters* 1, 494-505.
- Salomons, W., Förstner, U., 1980.** Trace metal analysis on polluted sediments. II: Evaluation of environmental impact. *Environment Technology Letters* 1, 506-517.
- Salomons, W., Förstner, U., 1984.** *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-york, Tokyo, 350 p.
- Salvarredy-Aranguren, M.M., Probst, A., Roulet, M., Isaure, M.P., 2008.** Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): mineralogical and hydrological influences. *Applied Geochemistry* 23, 1299-1324.
- Sass, M.B., Rai, D., 1987.** Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorganic Chemistry* 26, 2228-2232.
- Schelegel, M.L., Charlet, L., Manceau, A., 1998.** Adsorption mechanism of Co(II) on hectorite and its consequences on the dissolution process: insight from polarized EXAFS and kinetic chemical studies. *Goldschmidt Conférence, Toulouse, Mineral Sciences*, 1337.
- Schuhmacher, M., Meneses, M., Granero, S., Llobet, J.M., Domingo, J.L., 1997.** Trace element pollution of soils collected near a municipal solid waste incinerator: Human health risk. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 59, 861-867.
- Schuytema, G.S., Nelson, P.O., Malueg, K.W., Nebeker, A.V., Krawczyk, D.F., Ratcliff, A.K., Gakstatter, J.H., 1984.** Toxicity of cadmium in water and sediment slurries to *Daphnia-Magna*. *Environment Toxicology and Chemistry* 3, 293-308.
- Semhi, K., Suchet, P.A., Clauder, N., Probst, J.L., 2000.** Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering erosion process and fluvial transport in the Garonne basin. *Applied Geochemistry* 15, 865-878.
- Shepard, F., 1954.** Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of sedimentary Petrology* 24, 151-158.
- Sherman, D.M., Randall, S.R., 2003.** Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4223-4230.
- Sholkovitz, E.R., 1992.** Chemical evolution of rare earth elements: Fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water, *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 77-84.
- Sholkovitz, E.R., 1995.** The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Geochem.* 1, 1-43.
- Sholkovitz, E.R., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994.** Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1567-1579.
- Shuman, L.M., 1979.** Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Science* 127, 10-22.
- Shuman, L.M., 1985.** Fractionation method for soil microelements. *Soil Science* 140, 11-22.

- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2006.** Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4^e édition, Dunod, Paris, 564 p.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1997.** Chimie analytique. De Boeck et Lavoisier s.a., 870p.
- Slivinskaya, R., 1991.** Nickel effects on sunflower leaf cell membranes. *Acta Bota. Neerl.* 40, 133-138.
- Snäl, S., Lijefors, T., 2000.** Leachability of major elements from minerals in strong acids. *Journal of Geological Exploration* 71, 1-12.
- Sposito, G., 1984.** The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 234 p.
- Sposito, G., 1986.** Distinguishing adsorption from surface precipitation. *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, pp. 217-229.
- Sposito, G., Lund, L.J., Chang, A.C., 1982.** Trace metal chemistry in air-zone fields soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in soils phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 260-264.
- Sprung, S., Rechenberg, W., 1994.** Levels of heavy metals in clinker and cement. *Zement-Kalk-GIPS* 47, 258-263.
- Stalikas, C.D., Pilidis, G.A., Tzouwara-Karayanni, S.M., 1999.** Use of sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water. *Science of the Total Environment* 236, 7-18.
- Stephens, S.R., Alloway, B.J., Parker, A., Carter, J.E, Hodson, M.E., 2001.** Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution* 114, 407-413.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., Perdrix, E., 2002.** Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water Air and Soil Pollution* 135, 173-194.
- Stevenson, F.J., 1994.** Humus chemistry, genesis, composition, reactions. Second ed. New York: J. Wiley et Sons., 496 p.
- Stipp, S.L., Hochella, M.F., Parks, G.A., Leckie, J.O., 1992.** Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution : Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1941-1954.
- Strahler, A.N., 1952.** Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topography. *Bull. of Geol. Soc. of America* 63, 1117-1142.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996.** Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water. Third ed. Wiley, New York.
- Sueker, J.K., 2005.** Chromium. *Environmental Forensics; Contaminant Specific Guide*, 81-95.
- Sydeman, W.J., Jarman, W.M., 1998.** Trace metals in seabirds, Steller sea lion, and forage fish and zooplankton from central California. *Marine Pollution Bulletin* 36, 828-832.

- Tardy, Y., 1969.** Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Thèse et Mém. Serv. Géol. Carte Alsace-Lorraine, n° 31, 199 p.
- Tardy, Y., 1986.** Le cycle de l'eau. Masson, Paris, 338 p.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1988.** The significance of rare earth in geochemistry and cosmochemistry. In: Gschneider Jr., K.A., Eyring, L. (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, Amsterdam, pp. 484-578.
- Taylor, S.R., Mc Lennan, S.M., 1985.** The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific publications, Oxford, pp 312
- Tessier, A., Cambell, P.G.C., Bisson, M., 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metal. Analytical Chemistry 51, 844-851.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., 1987.** Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. Hydrobiologia 149, 43-52.
- Tessier, A., Campdell, P.G.C., Carignan, R., 1990.** Influence du Ph sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. L'eau 2, 69-73.
- Tessier, A., Rapin, F., Carignan, R., 1985.** Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. Geochimica Cosmochimica 49, 83-194.
- Tessier, L., 2003.** Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : Identification des signatures naturelles et anthropiques. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées de Paris, 259 p.
- Teutsh, N., Erel, Y., Halicz, L., Banin, A., 2001.** Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 3499-3511.
- Tuncer, G., Tuncel, G., Balkas, T.I., 2001.** Evolution of metal pollution in the Golden Horn (Turkey) sediments between 1912 an 1987. Marine Pollution Bulletin 42, 350-360.
- Tuncer, G.T., Tuncel, S.G., Tuncel, G., Balkas, T.I., 1993.** Metal pollution in the Golden Horn, Turkey-contribution of natural and anthropogenic components since 1913. Water Sci. Technol. 28, 59-64.
- Valero, F.P.J., Pilewskie, P., 1992.** Latitudinal survey of spectral optical depths of the Pinatubo volcanic cloud-derived particle sizes, columnar mass loadings, and effects on planetary albedo. Geochemical Research Letters 19, 163-166.
- Van Asshe, F., Clijsters, H., 1990.** Effects of metals on enzyme activities in plants. Plant, Cell and Environ. 13, 195-206.
- Van Der Weidjen, C.H., Middelburg, J.J., 1989.** Hydrogeochemistry of the River Rhine: Long term and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution. Water Research 10, 1247-1266.
- Veldhuisen-Tsoerkan, M., Holwerda, D., Van der Mast, C., Zabde, D., 1990.** Effect of cadmium exposure and heat shock on protein synthesis in gill tissue of the sea mussel *Mytilus edulis*. Comp. Biochem. Physiol. 96c, 419-426.

- Viala, A., Botta, A., 2005.** Toxicologie. Lavoisier 2^{ème} édition, Paris, 1094 p.
- Viers, J., Dupré, D., Gaillardet, J., 2007.** Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *The Science of the Total Environment*. In Press.
- Wang, K.J., Xing, B.S., 2004.** Mutual effects of cadmium and phosphate on their adsorption and desorption by goethite. *Environmental Pollution* 127, 13-20.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2006.** Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment* 366, 701-721
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1993.** Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2251-2269.
- Wentworth, C.K., 1922.** A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology* 30, 377-392.
- Wosny, A., Jerkzinska, E., 1991.** The effects of lead on early stages of *Phaseolus vulgaris* L. Growth in vitro conditions. *Biol. Plant.* 33, 32-39.
- Wu, Z.M., Guo, B.S., 1995.** Application of rare earth elements in agriculture and medicines. In: Ni, J.Z. (Ed.), *Bioinorganic Chemistry of Rare Earth Elements*. Science Press, Beijing, pp. 13-55.
- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S., Li, C.X., 2002.** The rare earth element compositions of Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 201, 407-419.
- Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T., 1991.** Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1549-1562.
- Zachara, J.M., Resch, C.T., Smith S.C., 1994.** Influence of humic substances on Co21 sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 553-566.
- Zhang, C.S., Wang, L.J., Zhang, S., 1998.** Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of Yangtze River, China. *Applied Geochemistry* 13, 451-462.
- Zhigang, Y., Zhengyu, B., Gao, P., 2006.** Environmental assessments of trace metals in sediments from Dongting Lake, Central China. *Journal of China University of Geosciences* 17, 310-319.
- Zhu, W., Kennedy, M., de Leer, E.W.B., Zhou, H., Alaerts, G.J.F.R., 1997.** Distribution and modalling of rare earth elements in Chinese river sediments. *Science of the Total Environment* 204, 233-243.

ANNEXE I

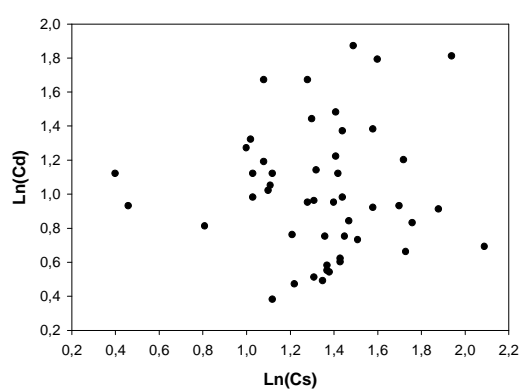
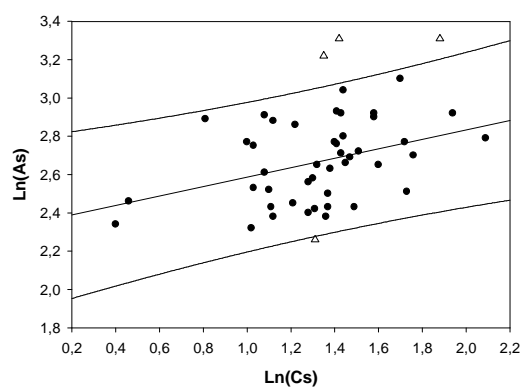
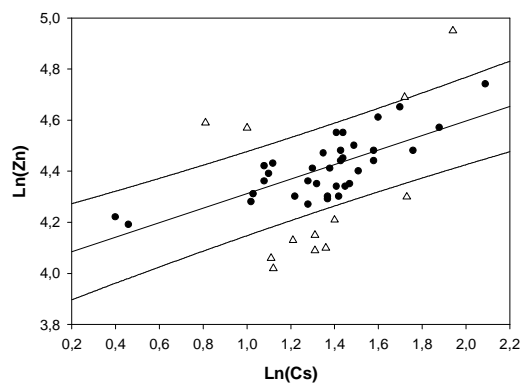
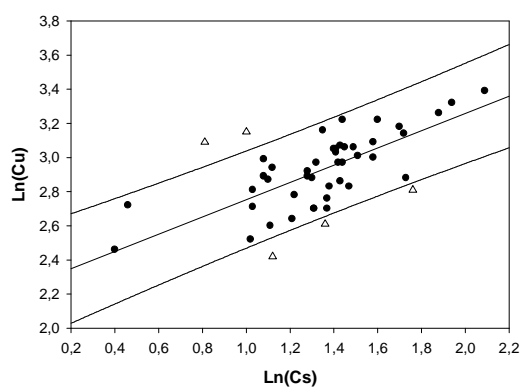
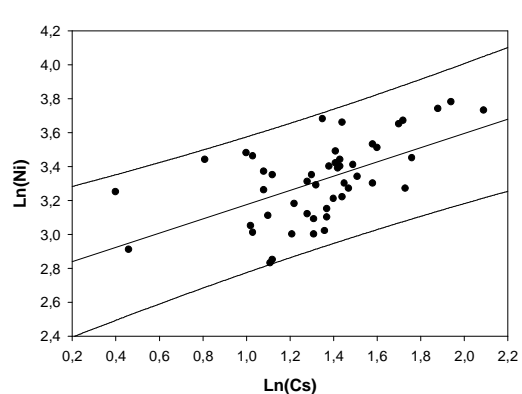
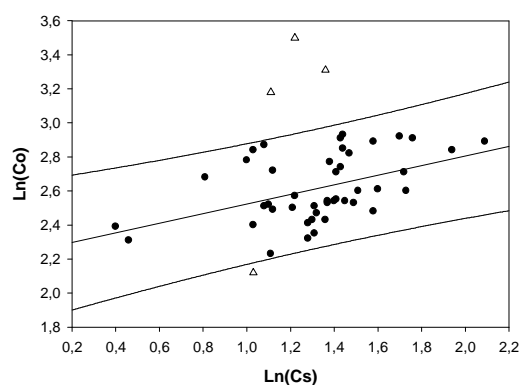
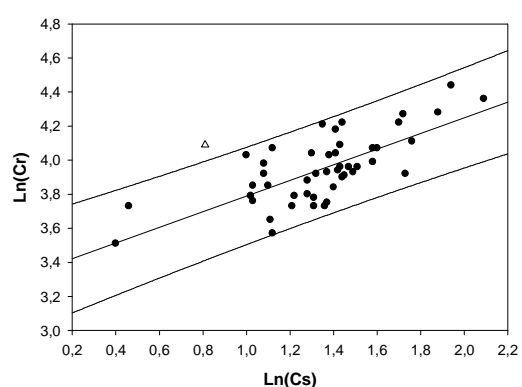
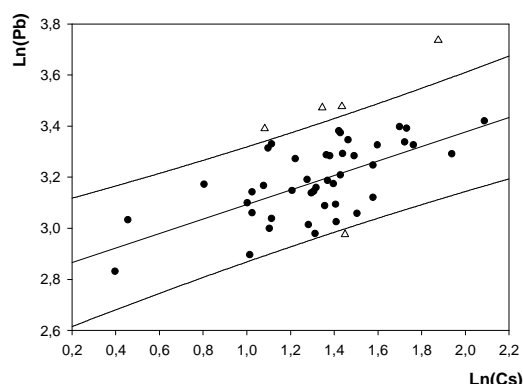
Différents réactifs utilisés lors de l'extraction séquentielle ainsi que le pH et le temps nécessaires pour chacune des phases extraites (Selon Leleyter et Probst, 1999).

Fractions	Extractant	Temps	pH
Soluble à l'eau	H ₂ O	30 min	5,7
Echangeable	1M Mg(NO ₃) ₂	2 h	5,0
Acido-soluble	1M NaOAc/HOAc	5 h	4,5
Oxydes de manganèse	0,1M NH ₂ OH	30 min	3,5
Oxydes de fer amorphes	0,2M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,2M H ₂ C ₂ O ₄	4 h	3,0
Oxydes de fer cristallins	0,2M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,2M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1M C ₆ H ₈ O ₆	30 min	2,3
Oxydable	35% H ₂ O ₂ /HNO ₃ , puis 3,2M NH ₄ OAc	5 h	2,0
Lessivable	Somme de toutes les fractions lessivées		

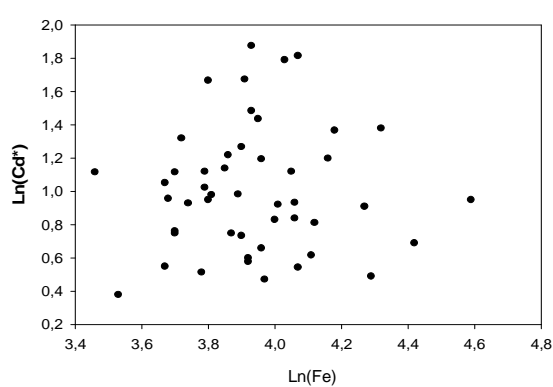
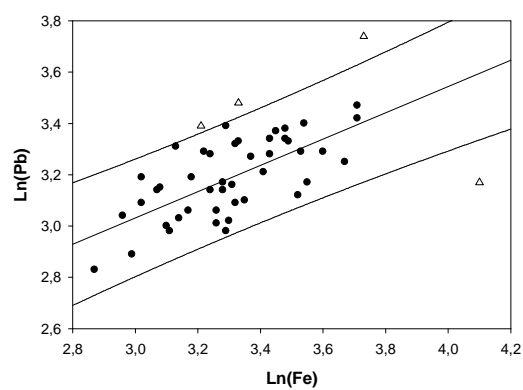
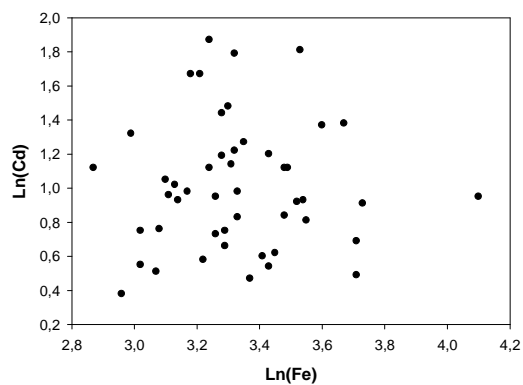
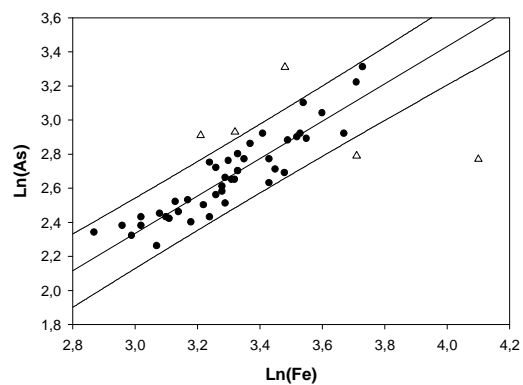
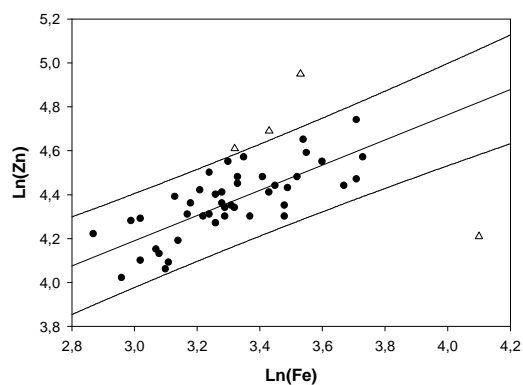
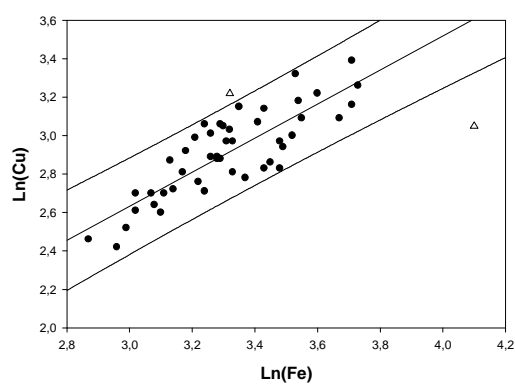
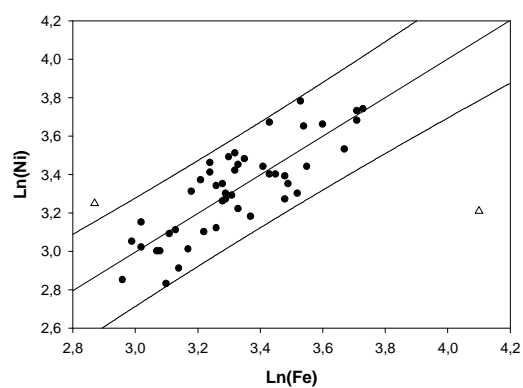
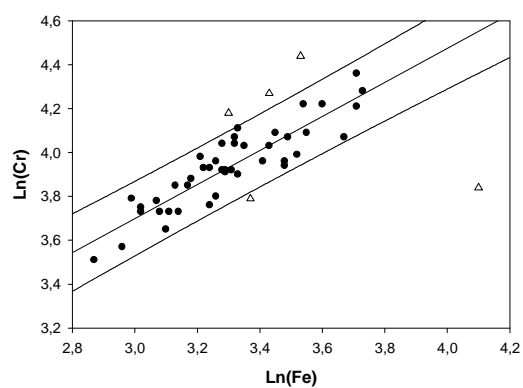
ANNEXE II

Régression entre PHE et
normalisants dans les
sédiments

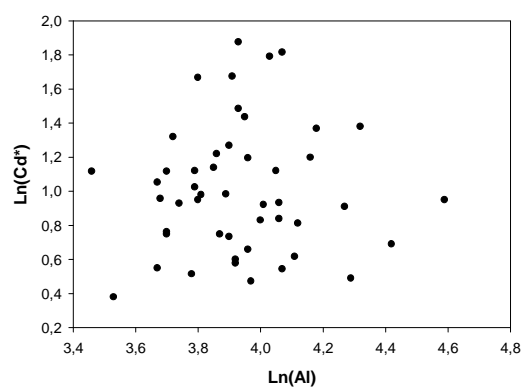
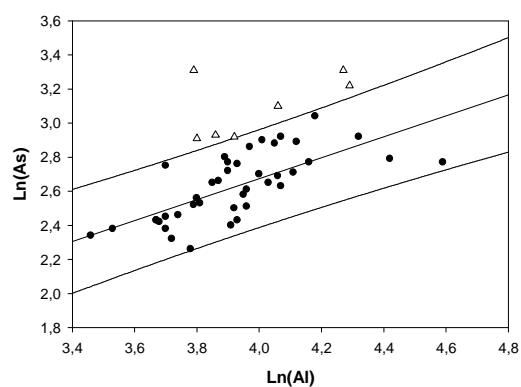
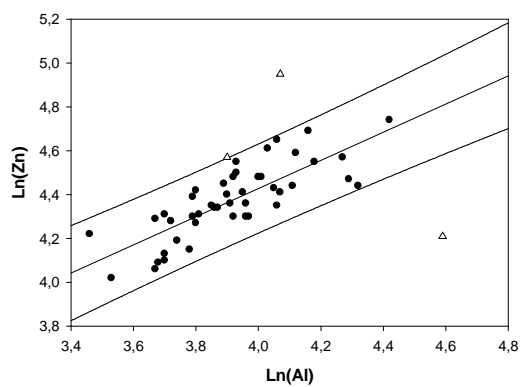
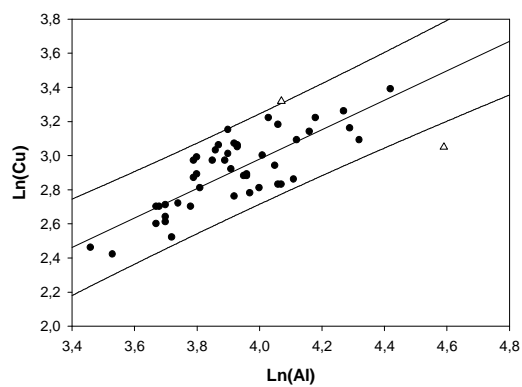
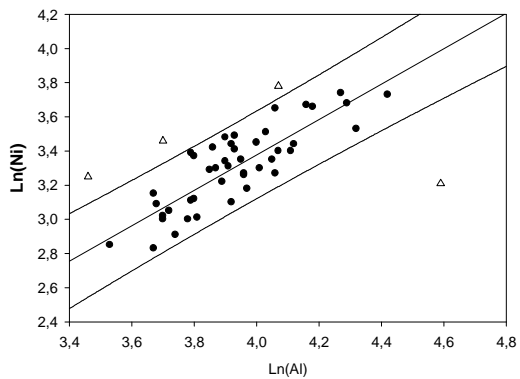
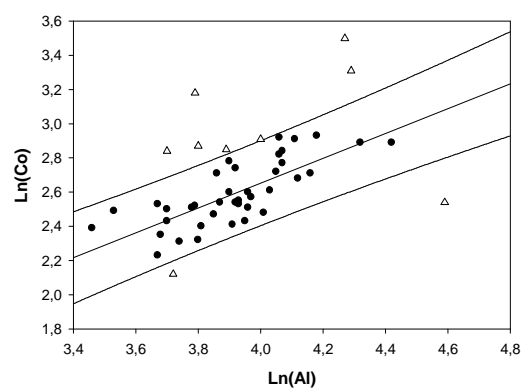
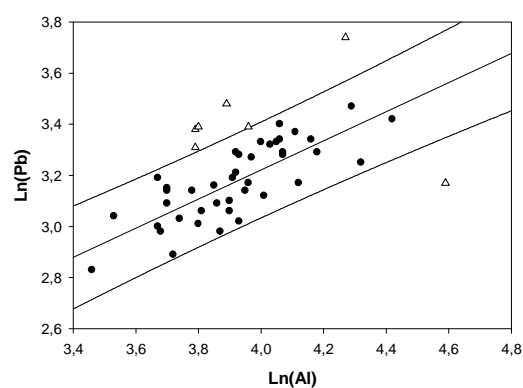
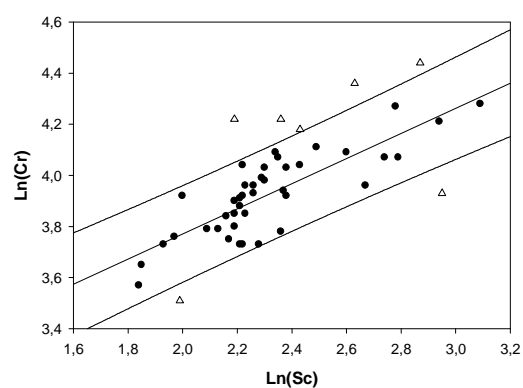
Annexe II-1 : régression entre les PHE et Cs dans les sédiments



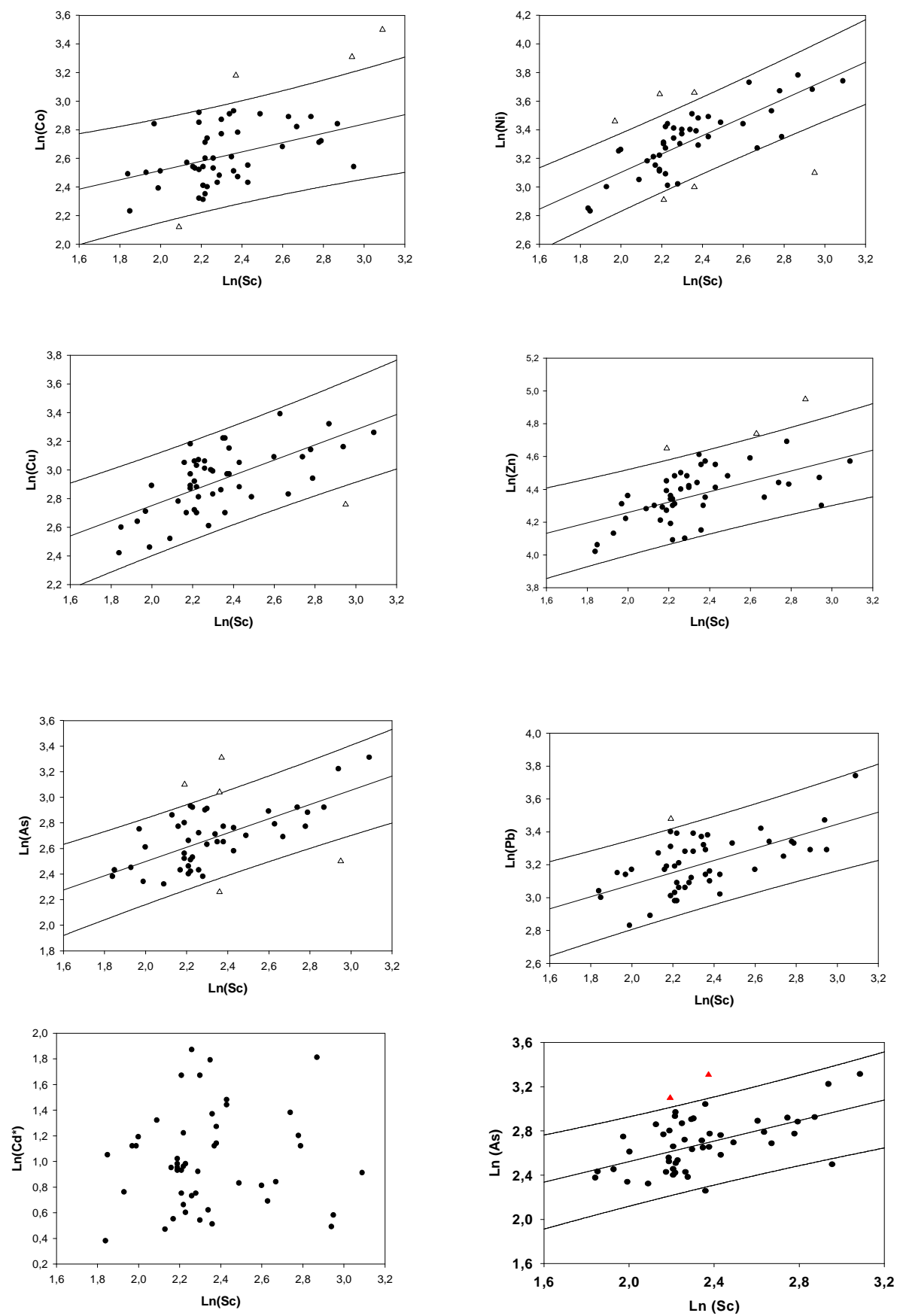
Annexe II-2 : régression entre les PHE et Fe dans les sédiments



Annexe II-3 : régression entre les PHE et Al dans les sédiments



Annexe II-4 : régression entre les PHE et Sc dans les sédiments



ANNEXE III

*Article Publié dans The Science of the
Total Environment*

available at www.sciencedirect.comwww.elsevier.com/locate/scitotenv

Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from?

Y.M. N'guessan, J.L. Probst, T. Bur, A. Probst*

Université de Toulouse; INPT, UPS; Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (EcoLab); ENSAT, avenue de l'Agrobiopole, BP 107, 31326 Castanet-Tolosan cedex, France

Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS); Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (EcoLab); ENSAT, 31326 Castanet-Tolosan cedex, France

ARTICLE DATA

Article history:

Received 24 June 2008

Received in revised form

23 October 2008

Accepted 11 December 2008

Available online 12 February 2009

Keywords:

Metal

Normalization

Enrichment factor

Lead isotopes

Sequential extraction

Agriculture

Sediment

Catchment

ABSTRACT

The Gascogne region (SW of France) is cultivated for more than 75% of the area. 83 samples of stream bed sediments were collected in three main Gascogne river basins (Gers, Save and Touch, left tributaries of the Garonne river) to evaluate the impact of agricultural practices on trace elements behavior. Eight potential harmful elements (PHE) (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb), four reference elements for normalization (Sc, Cs, Al and Fe) and four major elements (Mn, Ca, Mg and P) were considered. The average trace element concentrations in the fine fractions ($<63 \mu\text{m}$) are in the decreasing order: $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{As} > \text{Sc} > \text{Cs} > \text{Cd}$. Geochemical investigations and an original approach combining regression analysis and chemical sequential extraction allowed to select the most adequate reference material (regional molasse) and reference element (Cs) for normalization procedure. The enrichment factor (EF) is generally lower than 2.5, particularly for Cr, Ni, Cu, As, Zn; however, 23% of the sampling stations are more contaminated ($2.5 < \text{EF} < 4.5$), particularly for Cd, Pb and Co. The PHE in the Gascogne river sediments are mainly originated from natural weathering processes; nevertheless, anthropogenic contribution could represent up to 34% of the total sediment content. For lead, geochemical and isotopic methods gave very similar anthropogenic contributions (24% and 22%, respectively).

The enrichment of Cu, Pb, Zn, Co, As, Ni, Cr was mainly related to global and local atmospheric deposition of industrial emissions and gasoline combustion, and was associated to forested catchments. All PHE's are controlled by clay and oxi-hydroxides minerals. Cd was the only PHE enriched downstream cultivated catchments and this enrichment was linked to Ca and P. This indicates a major origin of Cd from fertilizer inputs and a main control by carbonate minerals.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Continental surfaces are the place of ceaseless transfer and exchange of matters through global biogeochemical cycles: rock weathering — riverine transport — sedimentation — diagenesis. The development of industrial, agricultural and urban activities,

lead to disturbance of the biogeochemical cycle of many elements, particularly trace elements. Because of their very low abundance, trace elements are particularly sensitive to surrounding environmental conditions, which influence their physico-chemical speciation and their behavior in the ecosystems. Among these elements, oligoelements (Cu, Zn, Ni, Cr, Co,

* Corresponding author. Université de Toulouse; INPT, UPS; Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (EcoLab); ENSAT, avenue de l'Agrobiopole, BP 107, 31326 Castanet-Tolosan cedex, France.

E-mail address: anne.probst@ensat.fr (A. Probst).

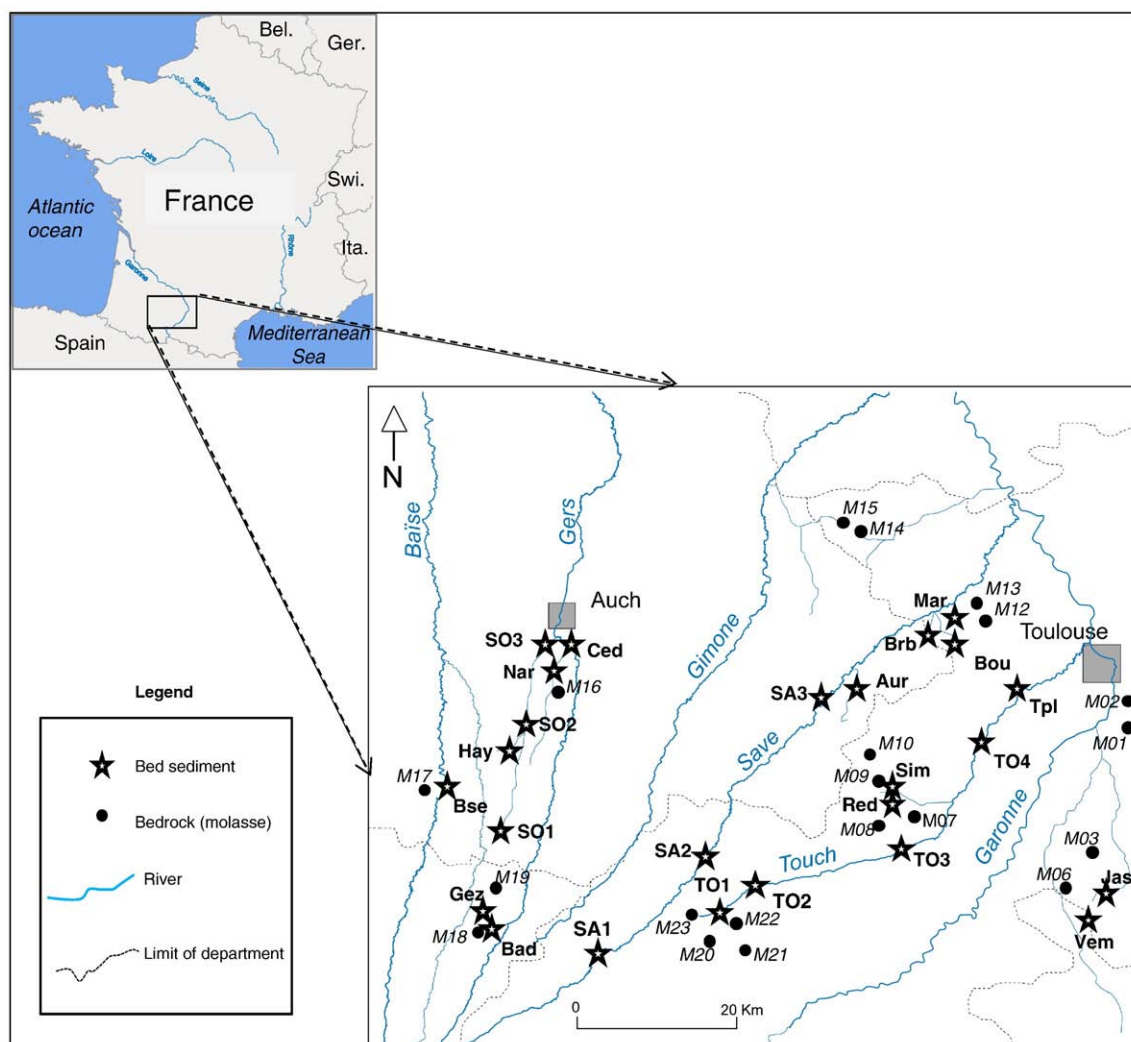


Fig. 1 – Location of the study area showing the stream bed sediments and bedrock sampling sites.

Fe, Mn, V, Mo, Sn) are essential to biological activity, within acceptable concentrations. Other trace elements such as Pb, Cd, As and Hg do not present any biological function and they are particularly toxic and harmful for living organisms (Sigg et al., 2006). These elements, also called “Potential Harmful Elements” (PHE, Plant et al., 1997; Salvarredy-Aranguren et al., 2008), originate from natural processes (rock weathering, volcanic eruption) but also from various anthropogenic activities (mining, industrial emissions, domestic effluents and agriculture..., Hutchinson and Rothwell, 2007). Fertilizers (Senesi et al., 1999), manures (Gomez et al., 1992) and pesticides spreadings (Kabata-Pendias and Pendias, 1984) are the main sources of PHEs supplied by agricultural practices. As an example, according to Avril (1992), application of 50 kg ha^{-1} phosphate fertilizer brings 70 mg kg^{-1} of cadmium to soils; the « bouillie bordelaise » (composed of a mixture of lime and copper sulfate) used to treat the vineyards, brings significant amounts of copper to soils (reaching 500 mg kg^{-1} Cu, Robert and Juste, 1997). The spreading of heat-dried sludge from water plant treatment stations is a current and increasing practice in agriculture for decades. After treatment by sludge from water plant treatment stations, soils might content 98 to 369 mg kg^{-1} of Zn and 26 to 44 mg kg^{-1} of Pb

(Anderson and Nilsson, 1972). Soil irrigation and drainage networks might also influence the behavior of PHEs leaching in agricultural soils.

Most of PHE transfer from soil to river systems are associated with physical erosion processes and subsequent riverine transport of particulate matter, notably under high water pH conditions (Liu et al., 2003; Rothwell et al., 2008). Stream bed sediments originate from suspended matter transported during storm events and deposited in the main channel during recession periods of discharge. Analysis of stream bed sediments, particularly the finest fraction ($<63 \mu\text{m}$), is a good way to get an integrative view of chemical composition of suspended matter transported by rivers (Gaiero et al., 2003). In catchments, the composition of stream bed sediments can be considered on average as representative of PHEs in soils they originate. These sediments represent an important reservoir of natural and anthropogenic PHE, which can be accumulated or released according to hydrological and physicochemical conditions.

To evaluate the ecological risk of PHE in the environment, it is today, widely-admitted that determination of their total concentration is not sufficient. Chemical speciation, distribution,

partitionning of PHEs between dissolved and particulate matter, and the sediment, are essential to understand their availability and toxicity (Förstner, 1993). Unfortunately for river sediments, little information is available for these processes and parameters, particularly in agricultural catchments.

The objectives of this study are:

- (i) to evaluate the enrichment of PHE in stream bed sediments from agricultural catchments in the Gascogne region;
- (ii) to determine the anthropogenic contribution to PHE concentration using geochemical and isotopic methods, with special emphasis on the choice of the reference element for EF calculation. For that purpose, a statistical analysis and a sequential extraction procedure have been used;
- (iii) finally, to discuss the origin and the behaviour of PHEs in relation to chemical characteristics of sediments, to land cover and to regional environmental conditions.

The Garonne river basin has been investigated for major element behaviour (Probst, 1983, 1986), for trace elements (Leleyter et al., 1999; Coynel et al., 2007) and global impact of agriculture on weathering (Semhi et al., 2000; Perrin et al., 2008); nevertheless, no study concerns the PHE contamination in the Gascogne area, which is the most intensively cultivated area in the Garonne basin drained by small streams. The PHE of concern are Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb.

2. Study area

The Gascogne region (4200 km²), located in the South-West part of France, West to Toulouse (Fig. 1), is part of the Garonne river basin (52,000 km² at the station of Lamagistère). This area is bordered on the Eastern and Northern part by the Garonne river, third French river (discharge 630 m³ s⁻¹, 523 km). Its source is in Spain (Aran Valley close to the Maladeta massif) at the foot of the Aneto Mountain; it joins the Dordogne river close to Bordeaux.

The Gascogne area is drained by 5 main rivers of which sources are at the foot of the Lannemezan Plateau (from West to East: Baise, Gers, Gimone, Save and Touch). They join the Garonne river on the left side, between Marmande and Toulouse. Agriculture is the main activity in this area, with more than 75% of arable land, primarily dominated by cereal cultures. This region is classified among the sensitive zones to eutrophication risk by the French Water Agency of the Adour-Garonne Basin (1994).

The Gascogne area is covered by a molassic bedrock (detrital formation of the Tertiary, resulting from physical erosion of the Pyrénées mountains), which is characterized by disparities of facies (more or less carbonated) (Brunet, 1965). On this substrate, two main types of soils (Cavaille, 1969; Revel, 1982) have developed: (i) the “terreforts” (dominated by clay-silt) characterized by a compact texture, weakly permeable and thus, very vulnerable to surface runoff; (ii) the “boulbenes” (soils of alluvial terraces), which are siliceous soils or light soils easy to work and characterized by a rather deep permeability.

The valleys of the Gascogne rivers are characterized by a slope asymmetry: eastern slopes are very steep and covered by

“terrefort” soils and western slopes are very smooth and covered by “boulbenes” soils (Ribeyreix-Claret, 2001). Western slopes are mainly cultivated with corn, whereas eastern slopes are forested or cultivated by wheat and sunflower. The northern part of the study area is characterized by the average terraces of the Garonne river and the slopes of Lomagne, slightly broken, mainly occupied by great pieces of cultures and the forest of Bouconne. On the south-western part, forest cover is relatively more important than in the rest of the area.

The climate is oceanic with average precipitations and mean annual temperatures ranging between 600 mm and 700 mm and 13 °C to 14 °C, respectively (Brunet, 1965). The hydrological regime of the rivers is mainly pluvial with low water period from July to November and high water flows between December and May (Probst and Tardy, 1985). The low water period can be very dry, and during that period the Gascogne river discharges are supported by the Neste Channel, which is supplied by water coming from the Pyrénées mountains.

All these environmental characteristics make the slopes of the Gascogne area vulnerable to surface runoff and erosion processes, which might contribute to supply rivers with pollutants. Average mechanical and chemical erosion (Probst, 1983, 1986) in this area is estimated at 27 t km⁻² an⁻¹ (with river suspended matter primarily composed of silica, aluminium, iron and titanium) and 70 t km⁻² an⁻¹, respectively (with total dissolved solids mainly composed of calcium, magnesium, sodium and carbonates).

3. Materials and methods

3.1. Sampling and pre-treatment of the samples

Stream bed sediments and molasses were collected at about thirty and twenty sampling stations, in 2004 (February, May and July) and July 2005, respectively. The sampling strategy followed these criteria:

- (1) Samples were collected in streams belonging to three main tributary basins (Gers, Save and Touch) of the Garonne river basin, which are representative of the Gascogne region. In these small rivers, sediment accumulation (less than 10 cm) is limited to areas of lower hydrodynamic regime. Because of remobilisation and deposition due to frequent storm events, sediments are supposed to represent present-day soil erosion.
- (2) For each basin, longitudinal transects were considered from upstream to downstream on the main rivers (Save and Touch) and on a main tributary of the Gers river (Sousson).
- (3) Finally, for each river basin, streams draining limited areas were sampled to be representative of a spatial distribution of sediments, according to agricultural practices and forest cover.

Sediments samples were taken in the first centimeters of stream bed sediments using plastic tube of 180 ml and molasse samples were taken at approximately 30 cm depth into the bedrock to avoid surface contamination by anthropogenic inputs.

The samples were thereafter air-dried and stored in a cold room. After being dried, samples were carefully homogenized in an agate mortar, quartered, and separated to obtain 3 fractions: a fine fraction (<63 μm); a coarse fraction (63 μm –2 mm) and finally the fraction >2 mm.

Before sampling, plastic materials (tins, tubes, pliers, washing bottles, nylon sieve, brace sieve etc.) were washed with 1.0 M HCl during 48 h, then rinsed 3 times with Milli-Q water to limit the risks of contamination during sampling and sample treatment.

3.2. Chemical treatments and analysis

Mineralisation was performed on the fine fraction (<63 μm) of sediments because PHE are known to be preferentially associated to (Salomons and Förstner, 1980; Probst et al., 1999). Sediment and molasses samples were digested with a HNO_3 –HF– H_2O_2 mixture following a procedure described by Marin (1998). In a savillex (teflon bottle) about 100 mg sample (sediment or molasse) was digested with a mixture of concentrated HNO_3 (0.6 ml) and HF (0.5 ml) at 90 °C overnight. Afterwards, the solution was evaporated and about 2 ml of H_2O_2 was added to remove organic matter. Generally, after 2 to 3 nights the reaction is complete. Finally after evaporation, 15 ml HNO_3 2% was added.

A sequential extraction procedure was applied (following Leleyter and Probst, 1999) to determine the PHE concentrations associated to sediment fractions. Six successive steps corresponding to a specific reagent and with decreasing pH, were performed. The filtrate was acidified with HNO_3 for analysis, while the residue was rinsed by de-ionized water and underwent a new reagent adding. After the ultimate step, the residue was dissolved following the same mineralisation procedure as for total sample.

PHE concentrations and Pb isotopes (^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb) were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS Perkin-Elmer ELAN 6000) at the Laboratoire des Mécanismes de Transferts en Géologie (LMTG, Toulouse, France). Detection limits (DL) vary according to the elements ($\text{Cd} < \text{Co} = \text{Cs} = \text{Pb} < \text{Cu} < \text{As} < \text{Ni}$) between 10^{-3} and 10^{-2} $\mu\text{g l}^{-1}$. For Cr, Sc and Zn, DL is 0.049, 0.167 and 0.187 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectively.

Major element (Al, Fe, Ca, Mg and P), concentrations were analysed by inductively coupled plasma-optic emission spectrometry (ICP-OES Thermo IRIS INTREPID II XDL) at the Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (EcoLab, Toulouse, France). The DL was 0.2 $\mu\text{g l}^{-1}$.

The analytical data quality was checked by using simultaneously the STSD-2 certified standard (to verify accuracy and reproducibility of the mineralisation procedure for PHE determination), and by calculating the average relative error (to control analytical precision). For most elements, the recovery (QA/QC) ranges between 80% and 110%, except for Cr (77%) and Cd (for which no certified value was available). The weaker recovery for Cr might be due to its refractory characteristic, which implies a strong adsorption onto siliceous materials (Tam and Yao, 1998; Liaghati et al., 2003). For each element, the Relative Standard Deviation (RSD) was lower than 5%, except for Cd (9.8%), as already shown by other authors (Roussiez et al., 2005; Pekey, 2006).

In addition, the accuracy of sequential extraction procedure was checked by comparing the cumulative PHE concentrations of the different fractions with the concentration of the bulk sample. The recovery was 94–109%.

For Pb isotopes, the measured $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ for NIST-SRM-981 was 1.0925 compared to the reference value of 1.0933. The average deviation of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ varies from 0.3 to 0.6% and from 0.2 to 0.5%, respectively.

3.3. Calculation of enrichment factor and of anthropogenic contribution

PHE in stream bed sediments originate mainly from soil/bedrock weathering and anthropogenic sources. The concept of “enrichment factor” (EF) was developed in the seventies (Chester and Stoner, 1973) to evaluate the anthropogenic contribution. Originally applied to atmosphere and sea water, EF was gradually extended to continental environments, such as soils (Hernandez et al., 2003) or river sediments (Tam and Yao, 1998). It is defined as the concentration ratio of a considered element to a reference element in a given sample, divided by the same ratio in earth's crust (Chester and Stoner, 1973).

$$\text{EF} = \frac{(X/Y)_{\text{sample}}}{(X/Y)_{\text{reference material}}} \quad (1)$$

With X=concentration of the considered element; Y=concentration of the reference element.

The anthropogenic contribution is thus calculated as follows:

$$\%X_{\text{anthropogenic}} = \frac{[X]_{\text{sediment}} - [Y]_{\text{sediment}} \times [X/Y]_{\text{reference material}}}{[X]_{\text{sediment}}} \times 100. \quad (2)$$

3.4. Statistical analysis

Principal Components Analysis (PCA) is generally considered as an effective tool (Tessier and Bonté, 2002; Liu et al., 2003) to exhibit the main factors controlling geochemical data contained in a matrix. This statistical technique was used to identify relationships between the different PHE (variables) on the one hand, and between PHE and the stations (observations), on the other hand. The “Kaiser criterion” (Kaiser, 1961) recommended to consider significant components with an average explained variance (λ) at least equal to 1. The contribution of each variable in the inertia of a principal component is considered only if loading is >0.5.

4. Results and discussion

4.1. Major and trace element concentrations

Table 1 presents the average and the range of variations for major and trace elements concentrations in the local bedrock (molasse, this study) and in the Gascogne stream bed sediments (this study) compared with data for PAAS (Taylor and Mc Lennan, 1985) and UCC (Wedepohl, 1995).

Concerning major elements, Fig. 2 shows that the sediment chemical composition varies from a non carbonate end-

Table 1 – Concentration values for major (mg g^{-1}) and trace elements ($\mu\text{g g}^{-1}$) in Gascogne stream bed sediments (fractions $63 \mu\text{m}$, $n=64$) and Gascogne molasse bedrock (this study, $n=23$), UCC (Upper Continental Crust) and PAAS (Post Archean Australian Shale)

Elements	Gascogne stream sediments ($<63 \mu\text{m}$)			Gascogne bedrock (Molasse)	UCC ^a	PAAS ^b
	Min.	Max.	Mean	Mean		
Major (mg g^{-1})						
Al	31.87	98.17	52.99	46.53	77.44	189
Ca	2.01	104.50	29.18	48.85	29.45	13
Fe	17.63	60.09	28.59	28.43	30.89	72
Mg	1.64	8.76	4.36	3.6	13.5	22
Mn	0.36	2.41	1.05	0.55	0.53	1.1
P	0.24	0.94	0.5	–	0.66	1.6
Trace ($\mu\text{g g}^{-1}$)						
Sc	6.30	21.88	12.97	14.48	7.0	16.0
Cr	33.49	84.98	52.98	57.56	35.0	110.0
Co	8.15	33.16	14.43	12.19	11.6	23.0
Ni	17.01	43.92	28.20	26.73	18.6	55.0
Cu	11.25	29.62	18.86	18.04	14.3	50.0
Zn	55.46	140.59	81.73	80.96	52.0	85.0
As	8.77	27.48	15.14	17.19	2.0	–
Cd	0.11	0.79	0.30	0.20	0.10	–
Cs	2.24	5.97	4.95	5.50	5.8	15.0
Pb	16.52	41.94	24.90	21.45	17.0	20

–: nd; Min: minimum; Max: maximum.
^a Wedepohl (1995).
^b Taylor and McLennan (1985).

member ($\text{Ca} < 15\%$) towards a carbonate end-member (Ca around 60%). But the respective abundance of Al and Fe+Mn remains the same whatever the sediments.

For trace elements (Fig. 3), Cd and Cs present the lowest mean concentrations (0.11 and $2.24 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively), while

the highest content are for Zn and Cr (140.59 and $84.98 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively). For other elements, concentrations vary between $6.30 \mu\text{g g}^{-1}$ (Sc) and $43.92 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ni). As a whole, the order of abundance is $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{As} > \text{Sc} > \text{Cs} > \text{Cd}$. Mean element concentration does not vary very much from one station to another regardless of the sampling period. However, the concentrations are slightly higher during summer, except for Cd. This geochemical pattern of trace elements in the sediments is very similar to molasse bedrock (Fig. 3). Consequently, natural and anthropogenic processes weakly influence the global geochemical pattern of sediments. Nonetheless, these data do not give any information about the origin and the respective contributions of natural and anthropogenic sources of elements in sediments.

4.2. Enrichment calculation

4.2.1. Selection of the reference material

To normalize trace element concentrations, the authors often used the earth crust as a reference material (Soto-Jiménez and Paez-Osuna, 2001; Pekey, 2006) since it is generally accepted by the scientific community. This normalization is quite correct for large river basins like the Amazon or the Congo river (Gaillardet et al., 1995), where there are various rock outcrops, but for small catchments it did not reflect local bedrock chemical composition (Reimann and De Caritat, 2005). Indeed, some authors have tried to circumvent this handicap by using local background values and by comparing to calculation using earth crust reference (Hernandez et al., 2003). But, the composition of regional bedrocks is rarely known. As seen in Fig. 4a, the ratio between trace element concentration in sediment and in upper continental crust (UCC: Wedepohl, 1995), indicates that sediment concentrations always present a significant enrichment for all elements (particularly As and Cd), except Cs. On the opposite, normalisation to local molasse bedrock indicates no important anomaly, except

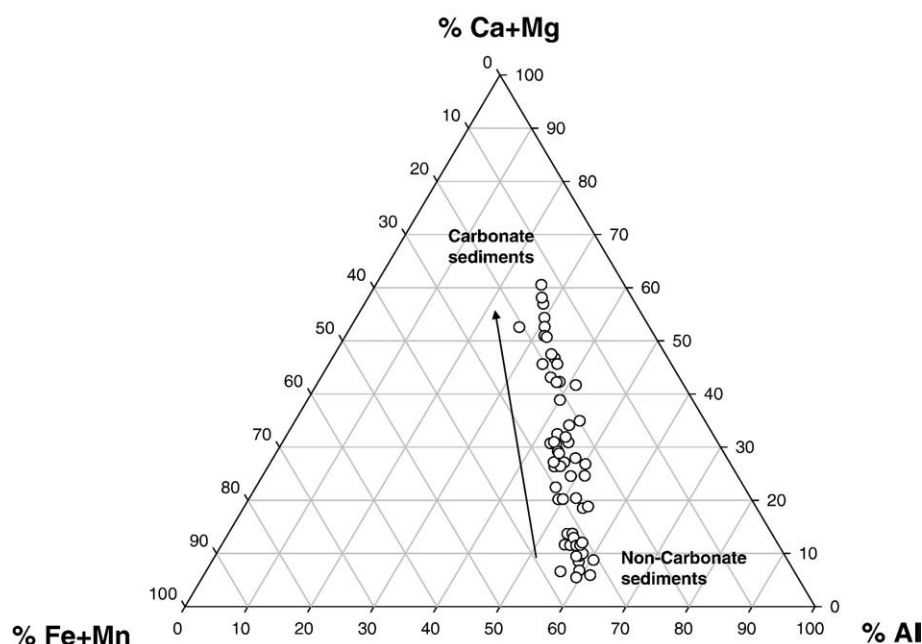


Fig. 2 – Ternary diagram for major elements in the Gascogne stream bed sediments.

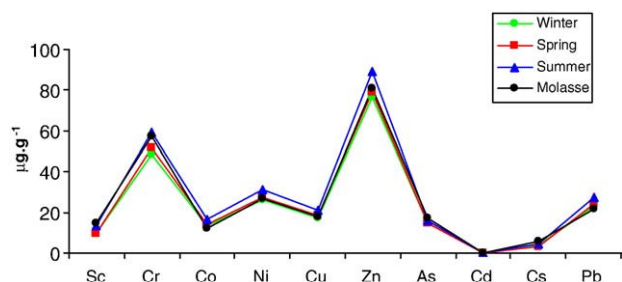


Fig. 3 – Patterns of mean trace element concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) in the Gascogne stream bed sediments for three seasonal periods compared to the mean bedrock composition.

Cd, Co and Pb. Consequently, it is more appropriate to normalize Gascogne stream sediments to regional bedrock (molasse) rather than to UCC because most of the elements (except Cs and Co) are enriched in Miocene molassic deposits compared to UCC.

4.2.2. Selection of the normalizer element

The choice of the reference element is constrained by some requirements (Luoma, 1990): (1) the occurrence of a linear relationship between this reference element and the PHE; (2) this element must be stable and not submitted to biogeochemical processes such as reduction/oxidation, adsorption/desorption, and diagenetic processes that may alter its concentration (i.e. it must be mainly located in the residual fraction); and finally, (3) it must be of natural origin and its concentration ratio with PHE must be conservative during weathering processes.

In the literature, Al (Windom et al., 1989), Li (Loring, 1990), Cs (Ackermann, 1980; Roussiez et al., 2005), Sc (Grousset et al., 1995; Hernandez et al., 2003), Fe (Schiff and Weisberg, 1999) and even organic matter content (Hissler and Probst, 2005), have been used as reference elements, leading to various results from an element to another. The choice of a reference element is thus not universal and depends on geological and physicochemical characteristics of the study area (Reimann and De Caritat, 2005). Some authors have tried to select the most appropriate element by using some statistics or sequential extraction methods (Loring, 1991; Summer et al., 1996; Tam and Yao, 1998; Aloupi and Angelidis, 2001; Liu et al., 2003; Roussiez et al., 2005).

In our case study, for example, EF calculated for a riverine sediment (SA1) using Sc and Cs as reference elements, indicates rather different results (Fig. 4b). EF calculated using Sc is equal or lower than 1.5, whereas the values always exceed 1.5 using Cs. It is thus obvious that the reliability of the results, as regard to enrichment, depends on the choice of the reference element.

For that purpose, the choice of a reference element can not be arbitrary and must be defined by a combination of two independent scientific methods such as statistics and chemical extractions. The first one aims to check the significant relationship between reference element and PHE of natural origin whereas the second one allows to verify that the reference element is mainly located in the residual fraction (i.e. mainly of natural origin).

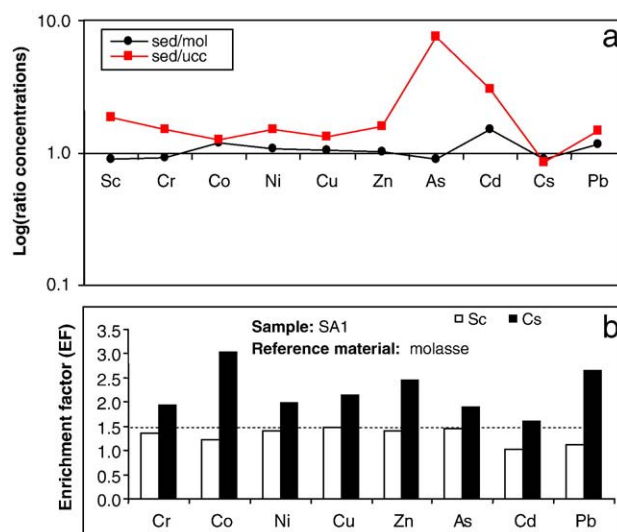


Fig. 4 – a. Comparison of trace element concentrations in the stream bed sediments normalized to UCC (sed/UCC) and to local bedrock concentrations (sed/mol). mol: molasse; sed: sediment; UCC: upper continental crust (Wedepohl, 1995). b. Comparison of EF for different PHE in the Gascogne stream bed sediment (SA1) using Sc (white bar) and Cs (black bar) as reference elements.

To select the most appropriate reference element, most of the authors used a step by step regression method (Loring, 1991; Summer et al., 1996; Tam and Yao, 1998; Roussiez et al., 2005) in the sediments since they do not have access to the bedrock material. In our case study, the composition of the bedrock material has been analysed. In the molasse, Cs and Fe are the reference elements, which show the best relationships with most of PHE (except Cd) (Table 2). Indeed, Fe is both associated with oxides and clay minerals (Summer et al., 1996; Sterckeman et al., 2002) and Cs is mainly found in the lattice of clay minerals (Roussiez et al., 2005). Fe can thus be mainly controlled by changes in situ of physico-chemical processes and a small Fe fraction in sediments may represent anthropogenically induced Fe sulfides and Fe oxides (Summer et al., 1996). In consequence, Cs may be more suitable as a reference element to calculate PHE enrichment in these clay-enriched studied sediments.

Moreover a sequential extraction applied to the fine fractions ($<63 \mu\text{m}$) of the sediments, indicates for each reference element

Table 2 – Pearson correlation coefficients (r^2) between the concentration of reference elements (Cs, Sc, Al and Fe) and PHE in the Gascogne bedrock (molasse)

PHE	Reference element			
	Cs	Sc	Al	Fe
Cr	0.72	0.57	0.51	0.93
Co	0.71	0.21	0.55	0.67
Ni	0.83	0.43	0.75	0.84
Cu	0.81	0.37	0.62	0.86
Zn	0.84	0.51	0.64	0.76
As	0.6	0.63	0.51	0.9
Cd	0.02	0.09	0.03	0.002
Pb	0.5	0.5	0.28	0.5

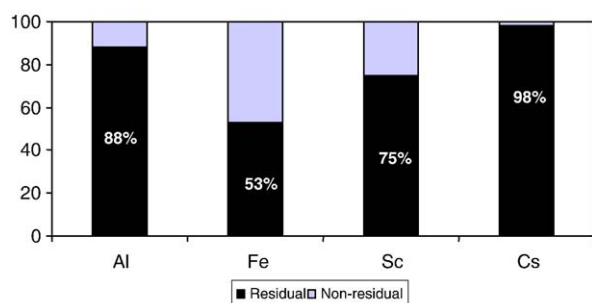


Fig. 5 – Proportion of residual (black) and non residual (grey) fractions of reference elements (Al, Fe, Sc and Cs) usually used as normalizers. The non residual fraction represents the sum of the element measured in the different sequential extraction steps: water leachable, exchangeable, acido-soluble (carbonates), reducible fraction (Mn oxides, amorphous and crystalline Fe oxides), oxidizable (organic matter). The residual fraction represents the remaining fraction at the end of the procedure and corresponds to the element included in the mineral lattice.

the proportion linked to the non-residual and residual fractions, respectively (Fig. 5). 98% of Cs belong to the residual fraction, whereas only 53, 75 and 88%, respectively for Fe, Sc and Al. This result confirms the detrital origin of Cs, its main association with fine fractions and its conservative character. These results are the essential arguments for geochemical normalization. This reference element has been already selected by Roussiez et al. (2005) for fluvial sediments deposited in the Gulf of Lions by Mediterranean rivers.

Considering the above arguments, in the present study, Cs was also retained for normalization of the set of PHE. The natural geochemical background average ratios between the different PHE and Cs in sedimentary bedrock (molasse), are the following: Cr/Cs (10.46), Co/Cs (1.99), Ni/Cs (4.89), Cu/Cs (3.29), Zn/Cs (14.71), As/Cs (3.12) and Pb/Cs (3.74).

One can notice in Table 2 that Cd is not correlated to Cs, but either with the other potential normalizer elements in the bedrock. Some authors have already observed the same result

using several other reference elements (Summer et al., 1996; Mil-Homens et al., 2006) and for interpretation, they recommended to simply use the concentration without normalization. Thus, to evaluate Cd enrichment in Gascogne sediments, we simply used the ratio between Cd in the sediment and in the reference material (molasse).

4.2.3. PHE enrichment in the Gascogne stream bed sediments
The geochemical natural background ratios (X/Cs) of the different PHE (X) (see previous section) allowed to calculate the enrichment factors (EF).

It is generally accepted that $EF < 2$ reflects natural variability of the sample mineralogical composition (Sutherland, 2000; Hernandez et al., 2003); beyond 2, a significant enrichment is suspected. The use of local geochemical background as a reference in EF calculation allows to decrease the EF threshold to 1.5 (Soto-Jimenez and Paez-Osuna, 2001; Roussiez et al., 2005).

The average results obtained in Fig. 6 show that only three PHE (Cd, Co and Pb) present EF higher than 1.5, the other PHEs remaining within the range of supposed natural variability. The EF spatial distribution (Fig. 7a,b) indicates a significant variability among the samples for all PHEs. All the elements are generally more enriched in sediments located upstream of the main river basins (Baïse, Gers, Save, south-western part of the study area), except Cd for which EF is higher ($1.5 < EF < 4.5$) in sediments located downstream of the Garonne tributary basins (Save, Touch and Ariège, eastern part of the region). Among the PHE, Cr, Ni, Cu, Zn (7b) and As (7a) present a similar moderate ($1.5 < EF < 2$) spatial enrichment distribution, with the highest EF in the upper part of the Gers and the Save river basins. Pb and Co present as a whole a same enrichment pattern (Fig. 7a), with higher EF values ($1.5 < EF < 3.5$) than the previous group, particularly decreasing downstream the Baïse, the Gers and its main tributary, the Sousson.

It is worth to notice that the stations Gez, SA1 and Bad (close to Lannemezan city) present the highest EF values for all elements except Cd (Fig. 7a and b), and that these stations are located on streams draining catchments partially or completely covered by forest. On the other hand, Cd is particularly enriched in sediment samples from stations located in cultivated areas

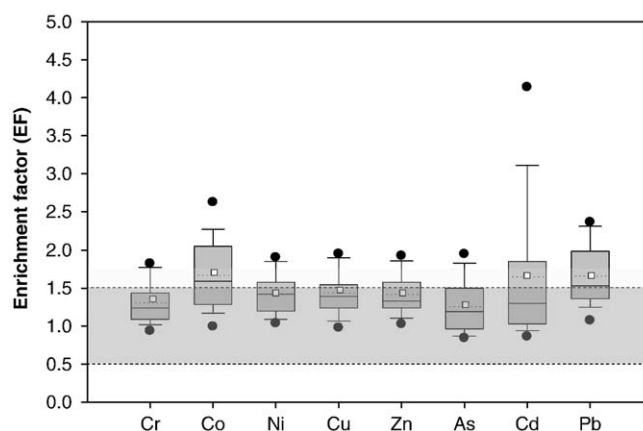


Fig. 6 – Enrichment factor (EF) for trace elements in Gascogne stream bed sediments using the local background (molasse) and Cs as normalizer. Light grey area ($0.5 < EF < 1.5$) indicates that elements are almost provided from local bedrock weathering. Box of the plot (dark grey) extends from the lower quartile (25%) to the upper quartile (75%), covering the median (line) and the mean (dotted line) values; black points above and below the box indicate 90th and 10th percentiles. Vertical bars represent the error.

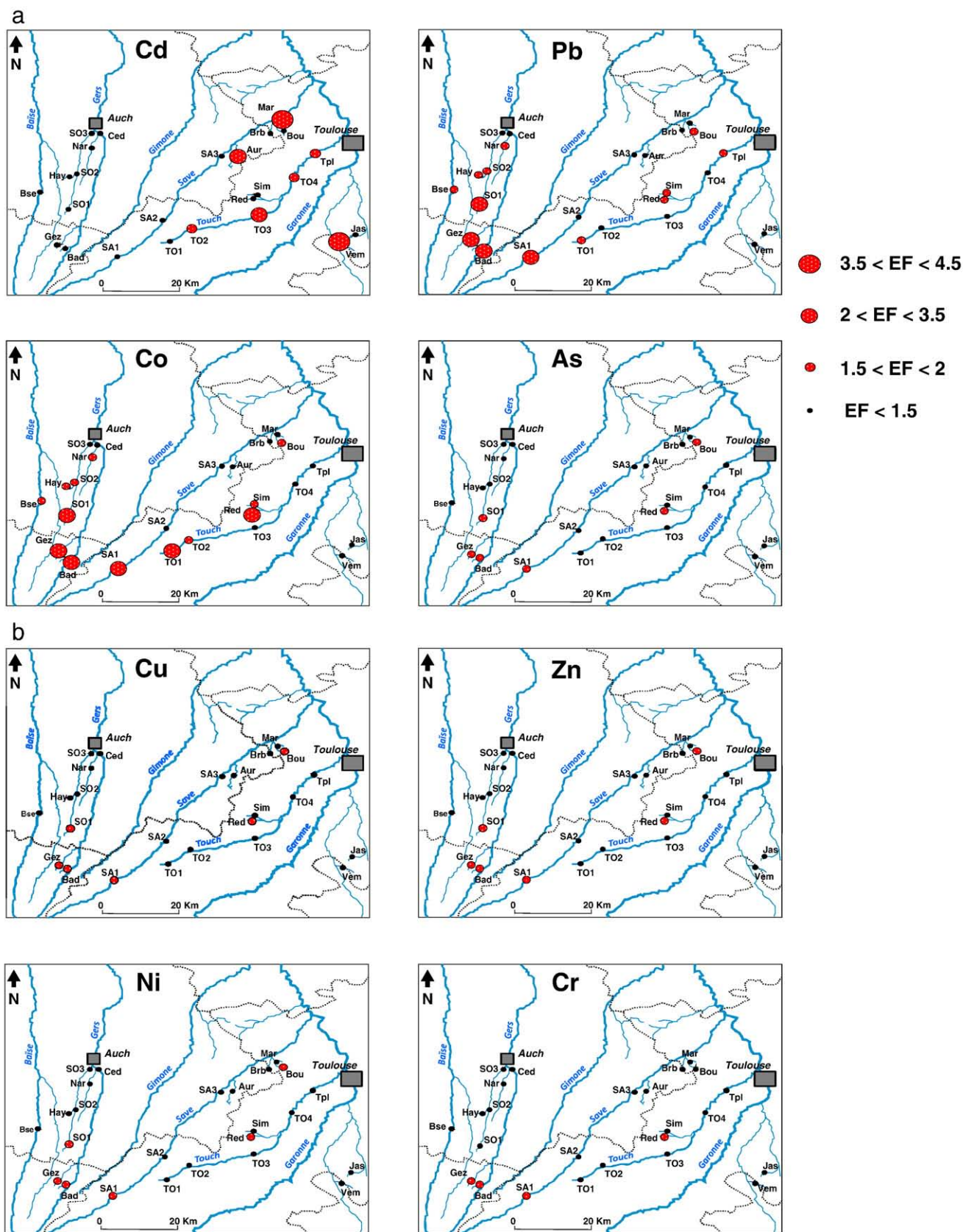


Fig. 7 – Spatial variation of PHE enrichment factors in the Gascogne stream bed sediments: (a) Cd, Pb, Co and As; (b) Cu, Zn, Ni, Cr. The size of the circles is proportionnal to EF range values.

Table 3 – Lead isotope ratios with precision values in the different stream bed sediments of the Gascogne catchments

Stations	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
SO2	1.176±0.008	2.127±0.031	2.482±0.036
SO3	1.186±0.021	2.121±0.003	2.476±0.004
SO1	1.173±0.014	2.140±0.011	2.484±0.015
T1	1.177±0.013	2.130±0.019	2.473±0.022
Bad	1.180±0.014	2.125±0.008	2.480±0.011
Mar	1.189±0.016	2.113±0.016	2.479±0.017
Ced	1.177±0.010	2.126±0.019	2.478±0.021
SA1	1.175±0.021	2.135±0.017	2.482±0.018
Gez	1.179±0.014	2.128±0.010	2.482±0.013
T3	1.190±0.015	2.107±0.024	2.480±0.029
Nar	1.176±0.009	2.131±0.018	2.479±0.022
T2	1.178±0.018	2.124±0.018	2.489±0.019
SA2	1.179±0.012	2.124±0.016	2.479±0.017
SA3	1.192±0.010	2.107±0.023	2.488±0.030
T4	1.183±0.010	2.116±0.022	2.484±0.027
Bou	1.184±0.020	2.126±0.014	2.482±0.017

(Vem, Mar and Aur). This observation lets suppose that Cd has an origin or a behavior different from the other PHEs in the Gascogne area. Cadmium is generally associated to carbonate minerals (Davis et al., 1987; Martin-Garin et al., 2002), whereas Co and Pb (for example) are controlled by iron and manganese oxides (Baize, 1997; Sterckeman et al., 2002). In addition, fertilizers are often identified as significant sources of cadmium contamination in agricultural areas (Avril, 1992; Micó et al., 2006), while Pb was mentioned to be partly of atmospheric origin in main river sediments (Elbaz-Poulichet et al., 1986).

According to the classification proposed by Sutherland (2000), EF indicates a moderate enrichment if ranging between 2 and 5, a significant enrichment between 5 and 20, a very high enrichment between 20 and 40 and an extreme enrichment >40. As a whole, we can observe that Gascogne stream bed sediments are slightly or moderately contaminated since EF are generally lower than 2.5 (77% of sampling stations). For Cd, Pb and Co, some stations (SA1, Gez, Mar and Vem, in particular) are however more contaminated with EF between 2.5 and 5 (23% of sampling stations).

The average anthropogenic contribution in the Gascogne stream bed sediments, calculated using Eq. (2) (except Cd see Section 4.2.2), indicates that PHE contamination is lower than 35%, but it depends on the PHE: Cd (34%), Co (24%), Pb (22%), Cu (14%), Zn (11%), Ni (10%), As (2%), Cr (2%). For Co, Pb and Cd, the anthropogenic contamination of Gascogne stream sediment is obvious, whereas the other PHEs mainly originate from natural weathering processes.

4.3. Origins of PHE enrichment in stream sediments

The main objective of this section is to relate EF spatial distribution observed previously with PHE origin using two different methods, particularly lead isotope measurements and a principal component analysis. The results will be discussed according to the potential anthropogenic sources in the study area.

4.3.1. Lead isotope ratios in the sediments

According to Gulson (1986), lead is composed of four isotopes (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). Only ^{204}Pb is not radiogenic i.e. it does not result from desintegration of a radioactive isotope and thus its abundance did not evolve since bedrock formation. Conversely, the other three are produced continuously with time by desintegration of radioactive isotopes (^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th , respectively).

Lead isotopic ratios in the environment depend both on age and U/Pb and Th/Pb ratios of the reservoir sources. The factors controlling isotopes fractionation (differences in atomic weight and in behavior) do not play a significant role in the case of lead (Keinonen, 1992). This characteristic gives on lead a capacity to trace various anthropogenic and natural sources (Chow et al., 1975; Elbaz-Poulichet et al., 1986; Monna et al., 1997; Liu et al., 2003; Roussiez et al., 2005).

The different lead isotopic ratios measured in stream sediment samples are summarized in Table 3. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, respectively comprise between 1.173±0.014 and 1.192±0.010, 2.473±0.022 and 2.489±0.019, 2.107±0.023 and 2.140±0.011. On Fig. 8a, we plotted $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ for sediments and molasses samples, and for some anthropogenic sources and natural materials from the literature: lead anthropogenic ratios of leaded gasolines (Monna et al., 1997), metallurgical industries (Véron et al., 1999), fertilizers (NPK, Bur et al., submitted for publication), and natural pre-industrial sediments (Elbaz-Poulichet et al., 1986).

The Gascogne stream bed sediments are located close to molasses and pre-industrial sediments, and are distant from the isotopic values of gasoline (Monna et al., 1997). This result indicates a major contribution of geogenic lead and a lesser contribution from anthropogenic sources.

On Fig. 8b, we plotted $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ as a function of 1/EF rather than 1/Pb as it is classically used in the literature to determine the mixture of various sources of potential contamination (Hernandez, 2003; Roussiez et al., 2005). The authors generally used 1/Pb because anthropogenic contribution is often significant (more than 50%). When this contribution is low (<30%), we propose to use 1/EF since in such conditions, 1/EF is more sensitive to Pb variations. It comes out that $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ is very well related to 1/EF ($r^2=0.82$, $n=16$), showing that EF variations are controlled by one or a mixture of anthropogenic sources of which $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios are indicated on Y axis (Fig. 8b). We can use this graph to determine the anthropogenic contribution: when 1/EF tends to zero, the average $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ equals 1.168. This value indicates that Pb contamination of the Gascogne stream sediments corresponds most probably to a mixing of industrial emissions (Monna et al., 1997; Véron et al., 1999) and of ancient gasolines (Chow et al., 1975) since fertilisers and recent gasoline are far from this intercept value. This result, representative of the Gascogne streams, is in agreement with the data (1.17) obtained for costal sediments supplied by French Mediterranean rivers into the Gulf of Lions (Roussiez et al., 2005). Thus, the anthropogenic lead found in the Gascogne stream sediments results as a whole from a regional non-point atmospheric influence rather than from a local point pollution of agricultural origin.

The percentage of anthropogenic contribution can be calculated from the isotopic ratio of the total sample and of

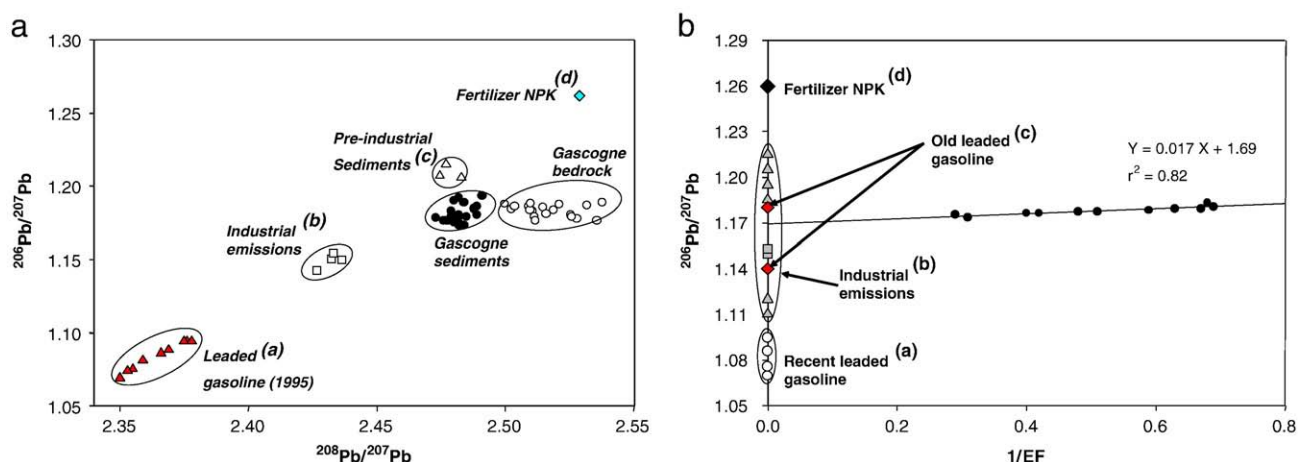


Fig. 8 – a. Diagramm $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ for Gascogne stream bed sediments and local bedrock samples (this study). Other anthropogenic and natural samples are from the litterature: (a), (b) Monna et al. (1997); (c) Elbaz-Poulichet et al. (1986), (d) Bur et al. (submitted for publication). **b.** Plot of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios vs $1/\text{EF}$ for Gascogne stream bed sediments (this study), from leaded gasoline and incinerator ashes ((a) and (b), respectively, Monna et al., 1997), lead gasoline ((c) Chow et al., 1975), and Fertilizer ((d) Bur et al., submitted for publication).

different sources (1.184 for natural geochemical background i.e. molasse and 1.168 for average anthropogenic contribution) by the following equation:

$$\text{Pb anthropic (\%)} = \frac{\left[\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right]_{\text{sample}} - \left[\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right]_{\text{natural}}}{\left[\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right]_{\text{anthropogenic}} - \left[\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right]_{\text{natural}}} \times 100 \quad (3)$$

The average value calculated using Eq. (3) is 24%. This value is in the same range as the value (22%) calculated previously (see Section 4.3.3) using the geochemical method. Moreover, the ratio Pb/Cs (3.90) calculated using lithogenic Pb (estimated from the isotopic method) is pretty close to the ratio (3.74) calculated using the geochemical method. Consequently, the isotopic method can be used to determine Pb lithogenic background and Pb enrichment, even if there is no relationship between Pb and a normalizer element, like Cs.

4.3.2. Principal Component Analysis (PCA)

The principal component analysis was performed on the average values of the different samplings for each station. The input data were enrichment factors (EF) for PHE and major elements, except P for which we used the total concentration in the sediment. The inertia of the principal axes was expressed in % of variance. The results reported in Table 4 shows that, two components (Comp 1 and Comp 2) present eigenvalues >1 and represent 63.9 and 18.3% of the total explained variance, respectively. All variables can be mainly expressed by these two principal components (Fig. 9). Cr, Ni, Zn, Cu, Co, As, Al and Fe are well related to Comp 1 (loading >0.8). Whereas, Cd, Ca and P are associated to Comp 2 (loading >0.6). The high loading of Al and Fe with Comp 1, highlights the influence of clay minerals and iron oxides in the distribution of PHE in Gascogne stream bed sediments, except Cd which is more associated to carbonates (high correlation between Ca and Comp 2). Several studies (Davis et al., 1987;

Table 4 – Results of Principal Component Analysis (PCA): percentage of variance for each component (initial eigenvalues) and correlation coefficients (component matrix) of each element with component 1 and 2

Component	Initial eigenvalues			Component matrix		
	Total	Variance%	Cumulative variance (%)	Element	Comp 1	Comp 2
1	7.66	63.9	63.9	Cr	−0.94	0.21
2	2.19	18.3	82.2	Co	−0.86	−0.17
3	0.77	6.4	88.7	Ni	−0.87	0.32
4	0.51	4.3	92.9	Cu	−0.83	0.45
5	0.28	2.3	95.2	Zn	−0.9	0.33
6	0.22	1.8	97.1	As	−0.91	0.02
7	0.16	1.3	98.4	Cd	0.16	0.86
8	0.09	0.8	99.2	Pb	−0.83	−0.25
9	0.05	0.4	99.6	Al	−0.91	−0.28
10	0.03	0.3	99.8	Ca	0.22	0.62
11	0.01	0.1	99.9	Fe	−0.95	−0.04
12	0.01	0.1	100.00	P	0.32	0.7

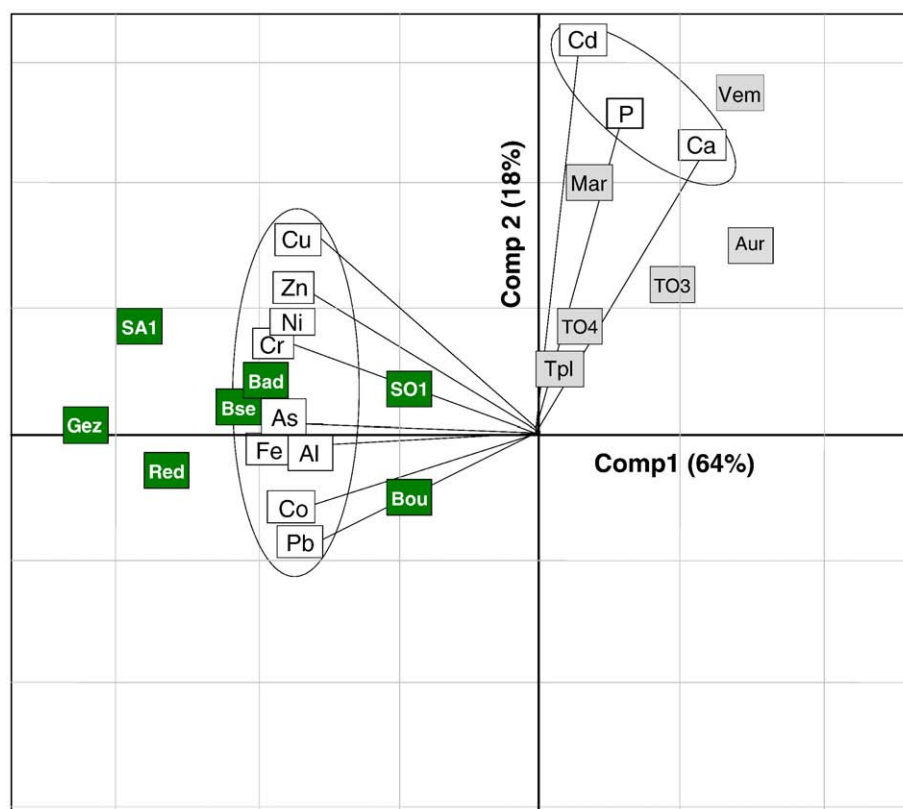


Fig. 9 – Loading plots (component 1 and 2) from a PCA of major and trace elements (white rectangle) compared to sampling stations (green and grey rectangles) of the Gascogne stream bed sediments. The variance percentage of each component is mentioned in [Table 4](#).

[Martin-Garin et al., 2002](#)) observed the same association between Cd and carbonate minerals. According to these authors such an association indicates that Cd distribution is mainly controlled by the initial concentration in bedrock, but also by chemical precipitation of Cd with carbonates. Ca and Cd have a close ionic ray (0.100 Nm and 0.095 Nm, respectively) and Cd^{2+} tends to replace Ca^{2+} in carbonate minerals depending on pH ([Pickering, 1983](#); [Papadopoulos and Rowell, 1988](#)).

Concerning the sampling stations, [Fig. 9](#) shows that Comp 1 gathers the cluster of samples SA1, Gez, Bad, Red, SO1, Bou corresponding to catchments with forest areas. Whereas, Vem, Aur, Mar, TO3, representing cultivated catchments, are associated to Comp 2.

In Gascogne stream bed sediments, all PHE contents are mainly linked to molasse weathering, but two groups of elements can be distinguished according to anthropogenic sources:

- (i) Pb, Cu, Zn, Co, As, Ni, Cr are enriched by contributions of atmospheric deposition from industrial emissions and gasoline combustion, particularly evidenced for Pb. Moreover, these elements are chiefly concerned with forested catchments because atmospheric deposition trapping is enhanced by canopies ([Hernandez et al., 2003](#)). Under the action of wind, exogenic Pb coming from automobile traffic and industry (urban incinerators, metallurgical industries or foundries) can be found in a, more or less, significant rating on a regional

scale. The highest enrichment for Pb and Co in upper part of the river basins (see [Fig. 7](#)) can be related to local industrial sources such as ARKEMA (since 1917) and Pechiney (since 1937) at Lannemezan city, COGNIS France at Boussens, and Ciment Lafarge at Marthe Tolosane (close to Boussens), which are known to emit (or have emitted) these elements into the atmosphere.

- (ii) Cd is enriched by fertilizer inputs and is associated to Phosphorus. Fertilizers are known to be significantly enriched in Cd associated to phosphates ([Avril, 1992](#); [Micó et al., 2006](#)). Cd enrichment in Gascogne stream sediments mainly concerns agricultural catchments and downstream stations, except western and northern parts of the study area where molasse bedrock and stream bed sediments are not carbonated. The highest enrichment of Cd downstream the Save and Touch rivers and their tributaries can be related to fertilizer inputs to soils developed on carbonated molasse in these intensively cultivated basins.

5. Conclusions

The main results obtained in this study show that:

- The concentrations of the different PHE (Potential Harmfull Element) in sediments eroded from the soils of Gascogne

catchments and transported by the streams are relatively low in such a cultivated area and they present low seasonal variations. The order of abundance is as follows: $Zn > Cr > Ni > Pb > Cu > Co > As > Sc > Cs > Cd$.

- Nevertheless, an enrichment factor (EF) could be calculated by comparing these concentrations with those measured in a regional reference material (the molasse bedrock). We clearly show that this comparison is more accurate than to compare PHE concentrations in the Gascogne stream bed sediments with references classically used in the literature, such as PAAS or UCC. For the whole set of PHE (except for Cd for which a concentration ratio between sediment and molasse was used), the most appropriate normalizer element to calculate EF, was Cs because: (i) it is mainly located in the residual fraction of the sediments (98% of total); (ii) it is significantly correlated with PHE; (iii) it is not introduced by agricultural inputs.
- Enrichment was relatively low (<2.5) to moderate (<5) for all PHE. This indicates as a whole a rather low anthropogenic impact of PHE inputs from agriculture practices to soils, of which stream sediments originate. However, Cd, Co and Pb, presented the highest EF values and are the most frequently enriched PHE.
- The EF spatial distribution indicates a higher enrichment for all PHE (except Cd) in sediments located in the upper parts of the streams, particularly where forest cover is more important. On the opposite, Cd is more enriched downstream of the rivers draining large cultivated and carbonated areas, indicating a different origin.
- PHE in the sediments are mostly from natural weathering origin, nevertheless the anthropogenic contribution is not negligible. It is estimated to represent up to 34% of the total sediment. Cu, Pb, Zn, Co, As, Ni, Cr, are enriched by atmospheric deposition of industrial emissions and gasoline combustion, particularly Pb (as confirmed by lead isotopes), mainly in catchments with forest cover because atmospheric deposition is more significantly trapped by canopies. All these PHE are controlled by clay and oxihydroxides minerals (as shown by PCA).
- The Pb isotopic method allows us to estimate the average $^{206}Pb/^{207}Pb$ value for natural geochemical background (Miocene molassic deposits) and for average regional anthropogenic sources to 1.184 and 1.168, respectively. Pb anthropogenic contribution was estimated on average to 24%, which is consistent with the value obtained using the geochemical method (22%).
- Concerning Cd, the enrichment downstream of cultivated catchments and the link to Ca and P confirm its major origin from fertiliser inputs and its major control by carbonates.

Finally, as a whole, the main anthropogenic influence of agricultural practices on stream sediments can be observed for Cd, whereas global and regional atmospheric pollution contributes to enrich other PHE such as Pb, particularly in the upper forested catchments. This confirms the results already obtained particularly for lead on French forest soils (Hernandez et al., 2003; Probst et al., 2003). Indeed, as a complementary approach the availability of these elements in the sediments would be important to evaluate the potential toxicity risks towards living organisms.

Acknowledgements

We thank C. Hissler and A.S. Perrin for their fruitful discussions. Our acknowledgements also go to G. Durbe, C. Causserand, A. Alric, F. Candaudap, R. Freydier, T. Dubenest for their help in field sampling, sample preparation, ICP-AES or ICP-MS analysis. M. B. Ehdiaie is thanked for the English language improvement.

M. N'guessan benefited from a fellowship of Ivory Coast Government and from a complementary financial support from EcoLab project. This work was supported by the FEDER (EEC) and CPER (Région Midi-Pyrénées) funds within the framework of IMAQUE ("Impact of agricultural practices on water quality, soil, sediments and aquatic ecosystem") project (ECOBAG network) and the French "Zone Atelier Adour-Garonne" (ZAAG) of the CNRS.

REFERENCES

- Ackermann F. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environ Technol Lett* 1980;1:518–27.
- Aloupi M, Angelidis MO. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of Island of Lesbos, Aegean Sea. *Environ Pollut* 2001;113:211–9.
- Anderson A, Nilsson KO. Enrichment of trace elements from sewage sludge fertilizer in soils and plants. *Ambio* 1972;1:176–9.
- Avril C. Les apports en Cd aux terres par les intrants agricoles et leur gestion. *Agrosol* 1992;5:39–45.
- Baize D. Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Paris; 1997. p. 408.
- Brunet R. Les campagnes toulousaines: étude géographique. Thèse de doctorat, Toulouse I. 1965.
- Bur T, Probst A, N'guessan YM, Probst JL. Distribution and origin of Pb in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW, France). Submitted for publication.
- Cavaille A. Formations superficielles et sols des coteaux molassiques au Sud-est de Toulouse. Livret guide excu. A6. Pyr. Cent. Et Orient., Roussillon-Langdoc, 8^{ème} Cong. I.N.Q.U.A.; 1969. p. 16–32.
- Chester R, Stoner JH. Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. *Nature* 1973;245:27–8.
- Chow TJ, Snyder CB, Earl JL. Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. Vienna: IAEA-SM; 1975. p. 95–108.
- Coyne A, Schäfer J, Blanc G, Bossy C. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Appl Geochem* 2007;22:821–36.
- Davis JA, Fuller CC, Cook AD. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochim Cosmochim Acta* 1987;51:1477–90.
- Elbaz-Poulichet F, Holliger P, Martin JM, Petit D. Stable lead isotope ratios in major French rivers and estuaries. *Sci Total Environ* 1986;54:61–76.
- Förstner U. Metal speciation — general concepts and applications. *Int J Environ Anal Chem* 1993;51:5–23.
- Gaiero DM, Probst JL, Depetris PJ, Bidart SM, Leleyter L. Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochim Cosmochim Acta* 2003;67:3603–23.

- Gaillardet J, Dupré B, Allègre CJ. A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin Rivers: erosion rates and continental crust composition. *Geochim Cosmochim Acta* 1995;59:3469–85.
- Gomez A, Masson P, Vorol, MP. Mise en solution et dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique en électrothermie du thallium: application à des échantillons d'aliments. Colloque SA5 Bordeaux; 1992.
- Grousset FE, Quétel CR, Thomas B, Donard OFX, Lambert CE, Guillard F, et al. Anthropogenic vs. lithologic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Mar Chem* 1995;48:291–310.
- Gulson BL. Lead isotopes in mineral exploration. Amsterdam: Elsevier; 1986. p. 245.
- Hernandez L. Dynamique des éléments traces métalliques dans les sols de différents écosystèmes forestiers Français: origine, distribution physique et chimique et facteurs de contrôle. Thèse de doctorat, Toulouse III; 2003. p. 266.
- Hernandez L, Probst A, Probst JL, Ulrich E. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Sci Total Environ* 2003;312:195–219.
- Hissler C, Probst JL. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: the important trapping role of the organic matter. *Sci Total Environ* 2005;361:1–3.
- Hutchinson SM, Rothwell JJ. Mobilisation of sediment-associated metals from historical Pb working sites on the River Sheaf, Sheffield, UK. *Environ Pollut* 2007. doi:10.1016/j.2007.10.033.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants. Florida: CRC Press; 1984. p. 315.
- Kaiser HF. A note on Guttman's lower bound for the number of the common factors. *Brit J Statist Psychol* 1961;14:41–72.
- Keinonen M. The isotopic composition of lead in man and the environment in Finland 1966–1987: isotope ratios of lead as indicators of pollutant source. *Sci Total Environ* 1992;113:251–68.
- Leleyter L, Probst JL. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Int J Environ Anal Chem* 1999;73:109–28.
- Leleyter L, Probst JL, Depretis P, Haida S, Mortatti J, Rouault R, et al. REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *C R Acad Sci- Ser IIA- Earth Planet Sci* 1999;329:45–52.
- Liaghati T, Preda M, Cox M. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. *Environ Int* 2003;29:935–48.
- Liu WX, Li XD, Shen ZG, Wang DC, Wai OWH, Li YS. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environ Pollut* 2003;121:377–88.
- Loring DH. Lithium— a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Mar Chem* 1990;29:156–68.
- Loring DH. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES J Mar Sci* 1991;48:101–15.
- Luoma SN. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. In: Furness R, Rainbow P, editors. Heavy metals in marine environment. Boca Raton, FL: CRC Press; 1990. p. 51–66.
- Marin B. Répartition et fractionnement géochimique des éléments traces dans les sédiments marins. Application à la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée Nord-Ouest, France). Thèse de doctorat, Université de Perpignan; 1998. p. 393.
- Martin-Garin A, Gaudet JP, Charlet L, Vitart X. A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. *Waste Manage* 2002;22:201–7.
- Micó C, Recatalá L, Peris M, Sánchez J. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere* 2006;65:863–72.
- Mil-Homens M, Stevens RL, Abrantes F, Cato I. Heavy metal assessment for surface sediments from three areas of the Portuguese continental shelf. *Cont Shelf Res* 2006;26:1184–205.
- Monna F, Lancelot J, Croudace IW, Cundy AB, Lewis JT. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ Sci Technol* 1997;31:2277–86.
- Papadopoulos P, Rowell DL. The reactions of Cadmium with calcium-carbonate surfaces. *J Soil Sci* 1988;39:23–36.
- Pekey H. The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Mar Pollut Bull* 2006;52:1197–208.
- Perrin AS, Probst A, Probst JL. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochim Cosmochim Acta* 2008;72:3105–23.
- Pickering WF. Extraction of copper, lead, zinc and cadmium ions sorbed on calcium-carbonate. *Water Air Soil Pollut* 1983;20:299–309.
- Plant JA, Klaver G, Locutura J, Salminen R, Vrana K, Fordyce FM. The Forum of European Geological Surveys Geochemistry Task Group inventory 1994–1996. *J Geochem Explor* 1997;59:123–46.
- Probst, J.L. Hydrologie de la Garonne. Modèle de mélanges-Bilan de l'érosion. Exportation des phosphates et des nitrates. Thèse de doctorat, Toulouse III; 1983. p. 148.
- Probst JL. Dissolved and suspended matter transported by Girou river France: mechanical and chemical erosion rates in calcareous molasse bassin. *Hydrol Sci J* 1986;31:61–79.
- Probst JL, Tardy Y. Fluctuations hydroclimatiques du Bassin d'Aquitaine lors des 70 dernières années. *Rev Geol Dyn Geogr Phys Paris* 1985;26:59–76.
- Probst JL, Messaïta A, Krempf G, Behra P. Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (Northeastern France): Partitioning into aqueous phases, suspended matter and bottom sediments. *Environmental Science. Mercury Contaminated Site* (ed. By R. Ebinghaus et al.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999; 502–520.
- Probst A, Hernandez L, Probst JL. Heavy metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. *J Phys* 2003;IV:107–1106.
- Reimann C, De Caritat P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci Total Environ* 2005;337:91–107.
- Revel JC. Formation des sols sur marnes. Etude du chronoséquence et d'une toposéquence complexe dans le terrefort Toulousain. Thèse de doctorat, INP Toulouse; 1982. p. 249.
- Ribeyreix-Claret C. Agriculture et environnement en Gascogne gersoise: érosion du sol et pollution diffusé par le phosphore: le cas du bassin versant d'Aurade (Gers). Thèse de doctorat, Toulouse II; 2001.
- Robert M, Juste C. Stocks et flux d'éléments traces dans les sols du territoire in « aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage agricole des boues d'épuration urbaines, ADEME Journées techniques des 5 et 6 Juin 1997 », ADEME éd; 1997. p. 320.
- Rothwell JJ, Evans MG, Daniels SM, Allott TEH. Peat soils as a source of lead contamination to upland fluvial systems. *Environ Pollut* 2008;153:582–9.
- Roussiez V, Ludwig W, Probst JL, Monaco A. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. *Environ Pollut* 2005;138:167–77.
- Salomons W, Förstner U. Trace metal analysis on polluted sediments. II: Evaluation of environmental impact, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-york, Tokyo. *Environ. Technol. Letters* 1980;1:506–17.
- Salvarredy-Aranguren MM, Probst A, Roulet M, Isaure MP. Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): mineralogical and hydrological influences. *Appl Geochem* 2008;23:1299–324.

- Schiff KC, Weisberg SB. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar Environ Res* 1999;48:161–76.
- Semhi K, Suchet PA, Clauer N, Probst JL. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin. *Appl Geochem* 2000;15:865–78.
- Senesi GS, Baldassare G, Senesi N, Radina B. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere* 1999;39:343–77.
- Sigg L, Behra P, Stumm W. *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. 4^e édition. Paris: Dunod; 2006. p. 564.
- Soto-Jimenez MF, Paez-Osuna F. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California). *Estuar Coast Shelf Sci* 2001;53:259–74.
- Sterckeman T, Douay F, Proix N, Fourrier H, Perdrix E. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water Air Soil Pollut* 2002;135:173–94.
- Summer JK, Wade LD, Engle VD, Malaeb ZA. Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. *Estuaries* 1996;19:581–94.
- Sutherland RA. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geol* 2000;39:330–41.
- Tam NFY, Yao MWY. Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments. *Sci Total Environ* 1998;216:33–9.
- Taylor SR, McLennan SM. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Scientific publications; 1985. p. 312.
- Tessier L, Bonté P. Suspended sediment transfer in Seine river watershed, France: a strategy using fingerprinting from trace elements. *Science for Water Policy*; 2002. p. 79–99.
- Véron A, Flament P, Bertho ML, Alleman L, Flegal R, Hamelin B. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos Environ* 1999;33:3377–88.
- Wedepohl KH. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta* 1995;59:1217–32.
- Windom HL, Schropp SJ, Calder FD, Ryan JD, Smith RG, Burney LC, et al. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ Sci Technol* 1989;23:314–20.

RESUME

La Gascogne, située dans le Sud-Ouest de la France, est une région marquée par une forte activité agricole, avec plus de 75% de terres cultivées. Pour évaluer l'impact des pratiques agricoles sur la qualité des eaux de surface drainant cette région, 83 échantillons de sédiments de fond et 75 échantillons d'eau de rivières ont été prélevés. Les concentrations en éléments majeurs, traces (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb et Cd), terres rares (REE), COP et COD et le pH ont été mesurés. Les résultats obtenus montrent des concentrations en PHE (Potential Harmful Element) évoluant de $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Cd) à $4,46 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Zn), et de $0,11 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Cd) à $84,98 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Zn), respectivement dans les eaux en phase dissoute et dans les sédiments de fond en phase particulaire. Les PHE de la phase dissoute sont contrôlés par les chlorures et la matière organique, notamment dans les zones où la contribution anthropique en chlorures et matière organique est significative. Ceux des sédiments de fond sont majoritairement liés aux oxydes de fer et aux aluminosilicates, à l'exception de Cd qui est associé aux carbonates. Tous ces PHE proviennent essentiellement des processus d'altération de la molasse. Toutefois, un enrichissement faible à modéré (Facteur d'Enrichissement, $EF < 5$) a été mis en évidence, notamment pour Cd, Co et Pb. L'enrichissement en Cd est marqué dans les bassins carbonatés à activités agricoles (probablement dû aux épandages de fertilisants phosphatés) engendrant une contribution à hauteur de 35% de sa concentration totale. Les autres PHE sont plutôt affectés par les dépôts atmosphériques dans les zones plus forestières, avec une contribution entre 2% (Cr) et 24% (Co) de la concentration totale. La contribution anthropique du Pb estimée par une approche isotopique (24%) est très proche de la valeur obtenue par l'approche géochimique (22%). Les 3 éléments les plus enrichis (Cd, Co, Pb), présentent également le plus grand potentiel de mobilité et de disponibilité biologique vis à vis des conditions physico-chimiques des rivières gasconnes. Finalement, les profils de concentrations en terres rares, ont permis notamment de montrer que la signature géochimique des sédiments de fond de ces rivières reflète bien celle des horizons de surface des sols, par lesquels la plupart des polluants transitent avant d'être érodés/lessivés vers les cours d'eau.

Mots clés : Eléments traces, sédiments de fond, phase dissoute, facteur d'enrichissement, contribution anthropique, terres rares, chlorures, matière organique, oxydes, isotopes du Pb, mobilité, disponibilité, carbonates, bassins versants agricoles, Gascogne.

ABSTRACT

The Gascogne region, located in the South West of France, is cultivated for more than 75% of the area. To evaluate the impact of agricultural practices on the river quality in this region, 83 samples of river bed sediments and 75 samples of river waters were collected. Major and trace elements (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb and Cd) concentrations, rare earth elements (REE), POC and DOC, pH were analyzed in these samples. The results show that PHE (Potential Harmful Elements) concentrations vary from $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Cd) to $4,46 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Zn) and from $0,11 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Cd) to $84,98 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Zn) respectively, in the dissolved fraction of the river water and in the particulate fraction of the bed sediments. In the dissolved fraction, PHE are controlled by chloride and organic matter, particularly in the areas where the anthropogenic inputs of these compounds are significant. In the river bed sediments, particulate PHE are mainly associated to iron oxides and aluminosilicates, except Cd which is associated to carbonates. In the Gascogne rivers, PHE mainly originated from natural weathering processes; nevertheless, an anthropogenic contribution can be observed, particularly for Cd, Co and Pb, but the enrichment factor (EF) does not exceed 5. Cd enrichment is particularly important in carbonated cultivated catchment (probably in relation to phosphate fertilizer inputs), which contribute to 35% of the total concentration. The other PHE are more affected by atmospheric depositions in forested areas, which supply between 2% (Cr) and 24% (Co) of the total PHE concentration. Pb anthropogenic contribution (24%) estimated using Pb isotopes is close to the value obtained by geochemical approach (22%). Cd, Co and Pb are the most enriched elements and are the most mobile and available for organisms within the physico-chemical conditions of Gascogne rivers. Finally, REE concentration patterns allow to show that the geochemical signature of Gascogne river bed sediments reflects that of soil surface horizons, in which most of the pollutants are passing through before to be eroded/leached towards the rivers.

Key words: Trace elements, river bed sediments, dissolved phase, enrichment factor, anthropogenic contribution, Rare Earth Elements, chloride, organic matter, oxides, Pb isotopes, mobility, availability, carbonates, agricultural catchments, Gascogne.